



Università degli studi di Pisa  
Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Elettronica  
A.A. 2004/2005

## **Processi per la fabbricazione di cristalli fotonici bidimensionali**

**Relatore:**

Prof. Alessandro Diligenti

---

**Candidato:**

Marco Lorenzi

---

# Indice

<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
<b>1 I CRISTALLI FOTONICI.....</b>	<b>2</b>
1.1 MATERIALI E TECNOLOGIE .....	3
1.2 CRISTALLI FOTONICI MONODIMENSIONALI .....	5
1.3 CRISTALLI FOTONICI BIDIMENSIONALI .....	8
1.4 CRISTALLI FOTONICI TRIDIMENSIONALI.....	12
1.5 DIFETTI E DISPOSITIVI SU PBG .....	12
1.5.1 Difetti nei PBG 1D.....	13
1.5.2 Difetti nei PBG 2D.....	14
1.5.3 Difetti nei PBG 3D.....	16
1.6 APPLICAZIONI .....	17
1.6.1 Guide d'onda su PBG .....	18
1.6.2 Guide a cavità accoppiate .....	18
1.6.3 Fibre ottiche su PBG .....	18
1.6.4 Riflettori perfetti.....	19
1.6.5 LED su PBG.....	20
1.6.6 LASER su PBG.....	20
1.6.7 Circuiti Integrati fotonici.....	21
1.6.8 Biosensori .....	22
1.6.9 Cavità risonanti .....	23
BIBLIOGRAFIA.....	26
<b>2 IL SISTEMA DI LITOGRAFIA ELETTRONICA.....</b>	<b>29</b>
2.1 IL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA.....	29
2.1.1 Principio di funzionamento del SEM.....	30
2.1.2 Struttura del microscopio .....	31
2.1.3 Organizzazione del sistema e-beam.....	33
2.2 STRATEGIE DI SCRITTURA NELLA LITOGRAFIA E-BEAM .....	36

2.3 RESIST PER LITOGRAFIA A FASCIO DI ELETTRONI.....	37
2.4 PROBLEMI CONNESSI ALLA LITOGRAFIA ELETTRONICA .....	39
BIBLIOGRAFIA.....	40
 <b>3 L'EFFETTO DI PROSSIMITÀ' .....</b>	<b>41</b>
3.1 IL PRINCIPIO DI RECIPROCIÀ E IL MODELLO DI CHANG .....	42
3.2 FUNZIONE DI PROSSIMITÀ.....	46
3.3 DISTRIBUZIONE DI INTENSITÀ DI ESPOSIZIONE.....	48
3.4 FENOMENI FISICI ALLA BASE DELL'EFFETTO DI PROSSIMITÀ.....	49
3.5 EFFETTI DI INTER E INTRA PROSSIMITÀ.....	51
3.5.1 <i>L'effetto di interprossimità</i> .....	51
3.5.2 <i>L'effetto di intraprossimità</i> .....	52
3.6 METODI DI CORREZIONE DELL'EFFETTO DI PROSSIMITÀ .....	52
3.7 CORREZIONE DEL FORWARD SCATTERING .....	53
3.8 CORREZIONE DEL BACK SCATTERING.....	54
3.9 LE TECNICHE DI CORREZIONE .....	55
BIBLIOGRAFIA.....	57
 <b>4 ATTACCO ELETTROCHIMICO .....</b>	<b>58</b>
4.1 IL CONTATTO SEMICONDUTTORE-ELETTROLITA .....	59
4.2 LA CARATTERISTICA I-V .....	62
4.3 LE REAZIONI SUPERFICIALI.....	66
4.4 MACROPORI RANDOM SU SUBSTRATI DI TIPO N .....	67
4.5 MACROPORI ORDINATI SU SUBSTRATI DI TIPO N .....	73
BIBLIOGRAFIA.....	78
 <b>5 REALIZZAZIONE DI PBG 2D .....</b>	<b>79</b>
5.1 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE .....	79
5.2 OSSIDAZIONE TERMICA .....	80
5.3 CICLO DI PULIZIA DEL CAMPIONE .....	82
5.4 SPINNING DEL RESIST .....	82
5.5 ESPOSIZIONE .....	83

5.5.1 Allineamento meccanico di più strutture .....	88
5.5.2 Effetto di caricamento.....	90
5.5.3 Correzione della dose sui bordi del pattern .....	92
5.5.4 Strategie di correzione.....	92
5.5.5 Programma in Matlab.....	94
5.5.6 Risultati delle simulazioni.....	95
5.5.7 Risultati sperimentali .....	97
5.6 SVILUPPO .....	101
5.7 ATTACCO PER L'OSSIDO DI SILICIO (BHF) .....	102
5.8 ATTACCHI ANISOTROPI WET (KOH).....	102
5.9 SET-UP PER ANODIZZAZIONI .....	104
5.10 ANODIZZAZIONI E CARATTERISTICHE OTTENUTE.....	107
5.11 PROCESSO DI FABBRICAZIONE .....	115
BIBLIOGRAFIA.....	117
 <b>CONCLUSIONI.....</b>	 <b>118</b>
 <b>APPENDICE .....</b>	 <b>119</b>

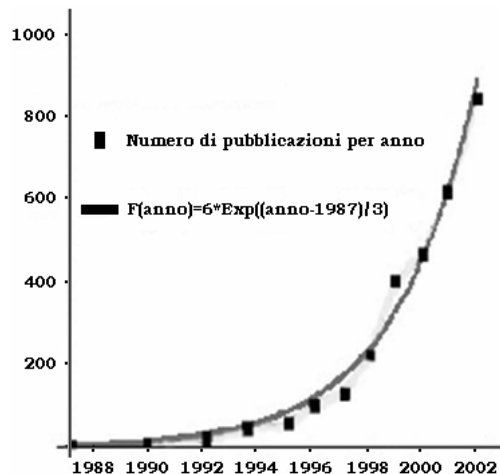
## Introduzione

Questo lavoro di tesi ha lo scopo di studiare e mettere a punto i processi necessari alla fabbricazione di cristalli fotonici bidimensionali su substrati di silicio  $n^+$  ed orientazione cristallografica  $\langle 100 \rangle$ . Questi cristalli sono di grande interesse sia per lo studio di fenomeni fisici di base quali il controllo della propagazione e dell'emissione di radiazioni elettromagnetiche in strutture di varie dimensionalità, sia per la realizzazione di dispositivi miniaturizzati quali interconnessioni ottiche integrate, transistor ottici e laser a bassa soglia. La ricerca nel campo dei cristalli fotonici affronta tematiche comuni alla fisica dei solidi e dei semiconduttori, alla fotonica e optoelettronica, all'ottica non lineare, alle micro e nano tecnologie. Richiede attività di preparazione delle strutture, di studio sperimentale delle proprietà ottiche, di design e modelling teorico. Nei gruppi di ricerca universitari essa è rivolta soprattutto allo studio della fisica di base, mentre nelle grandi strutture di ricerca e nelle industrie avanzate è orientata in gran parte allo sviluppo di nano-dispositivi fotonici per la società dell'informazione e per le telecomunicazioni. In questo lavoro di tesi sono stati realizzati cristalli fotonici bidimensionali utilizzando la tecnica dell'attacco elettrochimico. Questo attacco permette di realizzare strutture ordinate a pareti perfettamente verticali e con elevato rapporto superficie-volume su substrati  $\langle 100 \rangle$ , cioè quelli più comuni e meno costosi nell'industria microelettronica. Nel *capitolo 1* sono stati introdotti i cristalli fotonici effettuando un'analisi generale sui tipi di cristalli realizzabili, sui materiali, le tecnologie utilizzabili e le applicazioni che possono avere. Nel *capitolo 2* è stato descritto il sistema di litografia impiegato per definire il pattern necessario alla realizzazione di questi cristalli, analizzando la struttura del microscopio a scansione elettronica, le possibili strategie di scrittura, il resist impiegato e i problemi che questo tipo di litografia può presentare. Nel *capitolo 3* è stato approfondito il problema dell'effetto di prossimità che causa una definizione non corretta sui bordi del pattern. Nel *capitolo 4* è stato analizzato il silicio macroporoso e le sue caratteristiche, con particolare riguardo ai macropori, sia random che ordinati, su substrati di tipo n. Nel *capitolo 5* è stato descritto passo dopo passo il processo impiegato per la realizzazione di cristalli fotonici bidimensionali. Inoltre, si è cercato di risolvere diverse problematiche che si sono presentate durante l'esposizione: l'allineamento meccanico di più strutture, l'effetto di polarizzazione e l'effetto di prossimità. In fine, è stato descritto il set up sperimentale impiegato nelle anodizzazioni e i risultati ottenuti.

## Capitolo 1

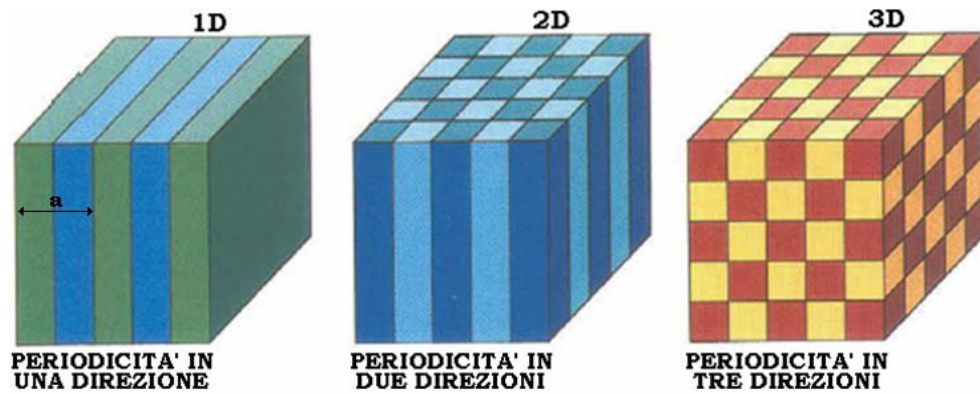
### I CRISTALLI FOTONICI

Una nuova classe di materiali, i cristalli fotonici (*Photonic Crystals*, PhC), ha recentemente fatto la sua comparsa nello scenario della fotonica avanzata e può rappresentare un importante traguardo verso la realizzazione di circuiti integrati completamente ottici, nonché di una generazione di dispositivi ottici completamente nuova [1,2,3]. L'interesse nei confronti di questi cristalli è cresciuto notevolmente nel tempo come si può vedere dal crescente numero di pubblicazioni che si sono registrate nel corso degli anni (figura 1.1). I cristalli fotonici sono strutture periodiche realizzate



**Figura 1.1** - Numero di pubblicazioni sui cristalli fotonici negli ultimi anni.

artificialmente e caratterizzate dall'alternanza di regioni a diversa costante dielettrica ( $\epsilon$ ), che permettono di riflettere completamente onde elettromagnetiche per più o meno ampi intervalli di frequenza. A seconda del numero di dimensioni in cui  $\epsilon$  è periodica si parla di cristalli fotonici monodimensionali, bidimensionali e tridimensionali (figura 1.2). L'idea che sta alla base dei cristalli fotonici ha avuto origine dai lavori di Yablanovitch [4] e John [5] e si traduce nella possibilità di realizzare materiali con caratteristiche tali da influire sulle proprietà dei fotoni analogamente a quanto i cristalli semiconduttori influiscono sulle proprietà degli elettroni. Sia Yablonovitch che John hanno mostrato che strutture materiali in cui è presente una variazione periodica della costante dielettrica possono modificare drasticamente la natura dei modi fotonici al loro interno. In un cristallo semiconduttore il reticolo cristallino periodico genera un



**Figura 1.2** – Illustrazione schematica dei cristalli fotonici unidimensionali, bidimensionali e tridimensionali; la variabile  $a$  rappresenta la costante reticolare.

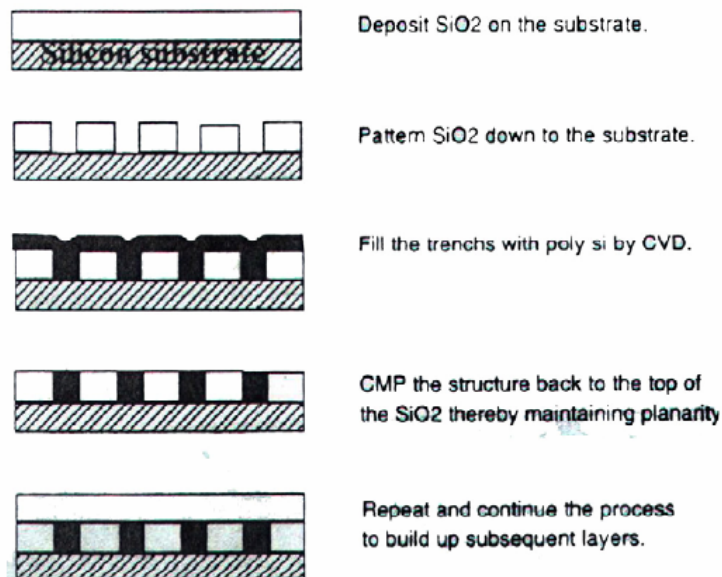
potenziale con un band gap energetico per gli elettroni, ossia un intervallo di energie precluso agli elettroni; nel caso di un cristallo fotonico queste condizioni vengono riprodotte per i fotoni attraverso una variazione periodica della costante dielettrica (e quindi dell'indice di rifrazione  $n = \sqrt{\epsilon}$ ) realizzata in modo da simulare il reticolo di un cristallo ordinario. Se le costanti dielettriche sono sufficientemente diverse, lo scattering alla Bragg dalle interfacce dei materiali può riprodurre per i fotoni molti dei fenomeni dovuti ai potenziali atomici di cui risentono gli elettroni, tra cui la formazione di una regione di frequenze in cui la propagazione della radiazione elettromagnetica è impedita, ossia la formazione di un band gap fotonico (*Photoni Band Gap*, PBG). I cristalli fotonici, grazie alla presenza di un band gap fotonico, forniscono un meccanismo completamente nuovo per il controllo della radiazione elettromagnetica. Introducendo opportuni difetti nella struttura di un cristallo fotonico, cioè perturbandone la periodicità, si possono creare facilmente stati fotonici localizzati nel gap, mediante cui realizzare dispositivi ottici di nuova concezione [6,7].

## **1.1 Materiali e tecnologie**

Al contrario dei cristalli presenti in natura, le strutture dielettriche periodiche devono essere costruite artificialmente. La costante reticolare di un cristallo fotonico deve essere confrontabile con la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica incidente e la crescita di strutture periodiche di questo tipo comporta un rilevante sforzo tecnologico. Ad oggi, si sono realizzati cristalli fotonici con strutture ad opale, semiconduttori III-V [8,9] e con silicio macroporoso<sup>1</sup> [10,11,12]. Questo ultimo approccio è particolarmente

<sup>1</sup> Tutti i pori sono classificati secondo la convenzione IUPAC (*International Union of Pure and Applied*

interessante perché la realizzazione di cristalli fotonici interamente in silicio offre, in linea di principio, la possibilità di una integrazione optoelettronica VLSI a basso costo di dispositivi ottici integrati. Il silicio macroporoso si ottiene mediante dissoluzione anodica parziale del silicio eseguita in un regime di equilibrio fra la diffusione ionica nell'elettrolita e l'approvvigionamento di carica dall'elettrodo di silicio verso il fondo dei pori in formazione [13,14,15]. Per ottenere una struttura periodica regolare di macropori, e quindi un cristallo fotonico di silicio, è necessario definire con tecniche usuali di microlitografia un pattern ordinato di nuclei di invito sui campioni di silicio su cui si vogliono realizzare i macropori. Le lunghezze d'onda proibite sono orientativamente dell'ordine di grandezza della larghezza dell'etching nella regione perturbata. Per fabbricare dispositivi funzionanti a frequenze ottiche si è dovuto attendere lo sviluppo delle tecnologie microelettroniche, in modo particolare: della *Electron Beam Litography* che permette la fabbricazione di cristalli funzionanti nel vicino infrarosso [10,11,12,16], delle tecniche di etching chimicamente assistito per produrre perturbazioni con periodicità 2D e dell'ossidazione selettiva verticale per produrre strati alternati, profondi, di materiale ad alto e basso indice con periodicità 3D. La sequenza dei processi di fabbricazione dei cristalli fotonici è del tutto analoga a quella seguita per i dispositivi elettronici, come si può osservare nella figura 1.3 [34].



**Figura 13** - Sequenza di processi di fabbricazione di un cristallo fotonico.

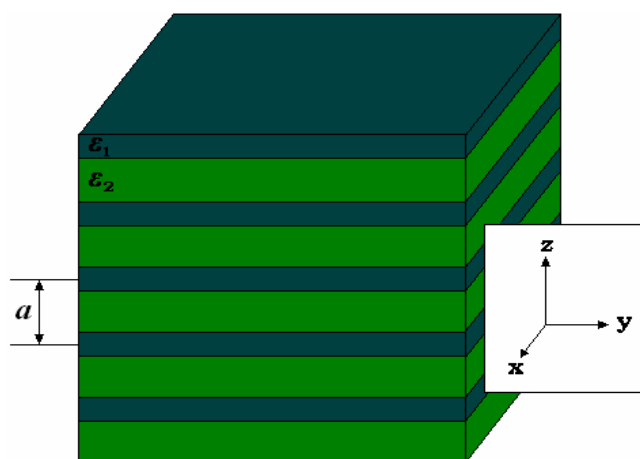
*Chemistry*) che li distingue nel modo seguente: *micropori*:  $d < 5\text{nm}$ , *mesopori*:  $d = 5\div 50\text{nm}$  e *macropori*:  $d > 50\text{nm}$ .



I processi tecnologici cruciali per la fabbricazione sono quindi: la litografia (*e-beam* o *deep x-ray*) per la risoluzione [35], l'etching (*RIE*, *CAIBE*) per la direzionalità e l'epitassia (*MBE*, *MOMBE*) e le tecniche di deposizione (*CVD*) per la qualità delle interfacce e degli strati accresciuti (i difetti rappresentano centri di scattering). Studi recenti [17] hanno mostrato come i cristalli fotonici, mediante opportune infiltrazioni di cristalli liquidi, possano modulare il gap fotonico del cristallo in un range molto ampio. Un ulteriore sviluppo consiste nello studio delle proprietà ottiche dei cristalli fotonici in cui sono stati infiltrati mezzi otticamente attivi, ossia sistemi in grado di emettere e/o amplificare la luce. Alcuni studi hanno dimostrato infatti che l'emissione luminosa di un mezzo attivo è maggiore se questo è posto in una microcavità a cristalli fotonici [18]. Diversi tipi di cristalli fotonici sono stati recentemente realizzati utilizzando i principali semiconduttori come il silicio (Si), l'arseniuro di gallio (GaAs) e il fosfuro di indio (InP), sui quali si basa la moderna micro e opto-elettronica.

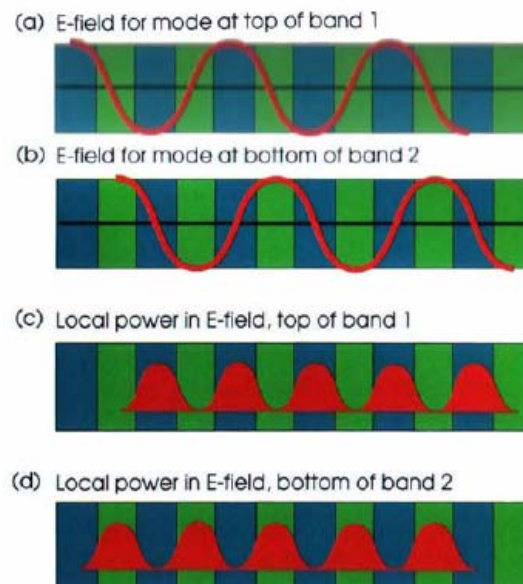
## **1.2 Cristalli fotonici monodimensionali**

Il più semplice cristallo fotonico, riportato in figura 1.4, può essere rappresentato da una pila periodica costituita da sottili pellicole dielettriche con due indici di rifrazione differenti,  $n_1$  e  $n_2$  ( $n_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_{1,2}}$ ). I parametri geometrici che determinano la lunghezza d'onda del bad gap fotonico sono la costante reticolare,  $a = d_1(n_1) + d_2(n_2)$ , ed il



**Figura 1.4**– Cristallo fotonico monodimensionale. Il termine monodimensionale si riferisce al fatto che la periodicità è solo in una direzione. Il cristallo è costituito da due layer di materiali con costante dielettrica differente, i layer che presentano la stessa costante dielettrica sono posti ad una distanza pari ad  $a$ .

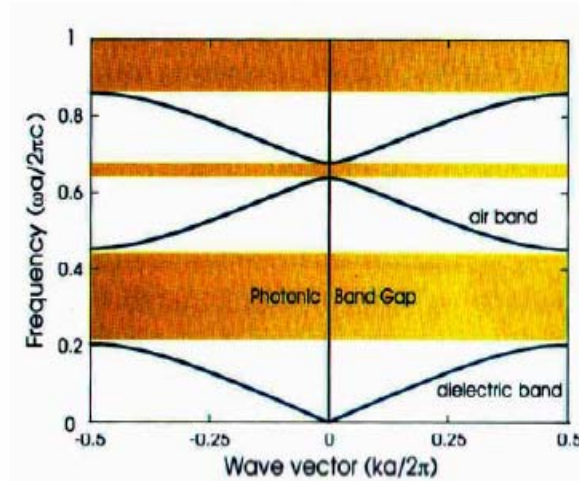
rapporto  $d_{1,2}/a$ , dove  $d_{1,2}$  è lo spessore dello strato con indice di rifrazione  $n_{1,2}$ . Per una pila a  $\lambda/4$ , la lunghezza d'onda appartenente al band gap del cristallo 1D è  $\lambda = 2n_1d_1 + 2n_2d_2$ . Questo cristallo è usato comunemente in specchi dielettrici e filtri ottici [32]. Cerchiamo di capire meglio il sistema, devono essere considerate, durante la propagazione di un'onda piana attraverso il materiale, le riflessioni multiple che avvengono ad ogni interfaccia. Un'onda che incide su una struttura non omogenea viene in parte riflessa, in parte trasmessa ed in parte diffratta. In generale viene divisa in un'onda che viaggia nella direzione positiva di propagazione ed in una che viaggia nella direzione negativa. A sua volta l'onda trasmessa viene riflessa, etc. Poiché si tratta di strutture periodiche, in particolari condizioni, le onde che si generano possono interferire costruttivamente oppure distruttivamente. Questo ultimo evento determina la formazione del *band gap*. Un PBG presenta un *band gap completo* ad una determinata frequenza se impedisce la propagazione di un'onda caratterizzata dalla medesima frequenza, avente polarizzazione qualunque ed angolo di incidenza qualunque. In figura 1.5 e 1.6 viene mostrato come un'onda stazionaria, avente lunghezza d'onda nel vuoto pari al doppio del periodo del PBG 1D in cui si propaga, a causa della simmetria del cristallo, possa



**Figura 1.5** - Illustrazione schematica dei modi in un PBG. (a) Campo elettrico nella banda superiore; (b) campo elettrico nella banda inferiore; (c) energia nella banda superiore; (d) energia nella banda inferiore. Nel disegno le regioni blu sono le regioni a più alto indice.

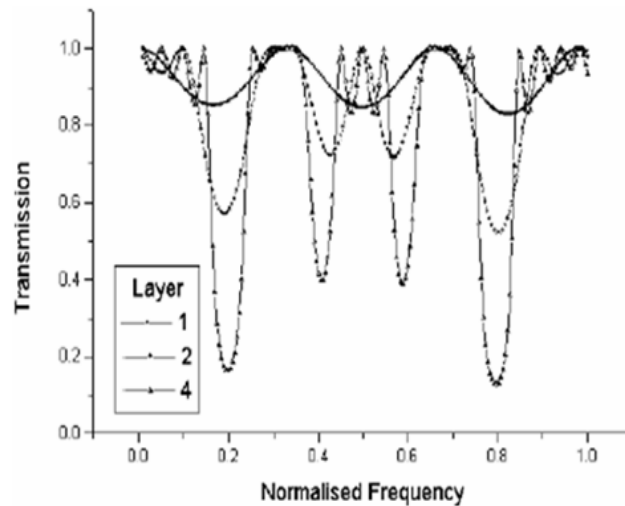
assumere soltanto due configurazioni: con i ventri posizionati nel mezzo ad alto indice di

rifrazione ed i nodi nel mezzo a basso indice, oppure viceversa [20]. Tra queste due configurazioni che, fissata la lunghezza d'onda  $\lambda$  e quindi il numero d'onda  $k$ , corrispondono a due valori distinti di  $\omega(k) = ck/n$  (dove  $c$  è la velocità della luce nel vuoto ed  $n$  l'indice di rifrazione) non vi sono altre frequenze intermedie possibili che



**Figura 1.6** - Struttura a bande di un PBG con costante reticolare  $a$  e piani con diverso spessore. Lo spessore dei piani ad alto indice è  $0.2a$  quello dei piani a basso indice è  $0.8a$ .

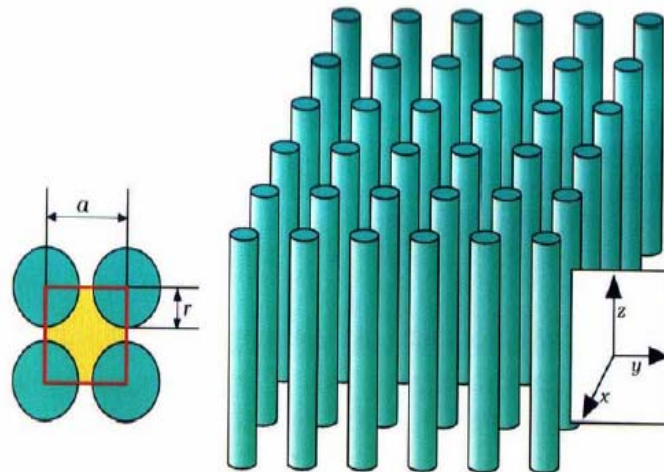
non violino la simmetria del cristallo. Pertanto, si dice che tra le due  $\omega$  permesse esiste un band gap per i fotoni. Per analogia con l'intervallo di banda proibita che presentano i semiconduttori per gli elettroni, un modo per caratterizzare il band gap fotonico, e, quindi i PhC, è quello di tracciare i diagrammi a bande fotoniche. La banda corrispondente ai valori di  $\omega$  per i quali l'onda è maggiormente concentrata nel mezzo ad alto indice di rifrazione è denominata *banda dielettrica*, mentre l'altra è denominata *banda d'aria*. La  $\omega$  nella banda dielettrica è minore della  $\omega$  nella banda d'aria, da cui le onde aventi costante di propagazione nell'una o nell'altra banda prendono il nome di onde lente ed onde veloci, rispettivamente. Per caratterizzare i PBG, oltre ai diagrammi a bande fotoniche, si utilizzano i diagrammi della riflettività e trasmissività al variare della frequenza (figura 1.7). Si può notare come all'aumentare del numero di strati il band gap (zone di oscuramento della trasmissività) diventa più netto e più stretto [21]. Inoltre, fissato il periodo della struttura e aumentando la frazione di materiale a basso indice di rifrazione, aumenta il band gap.



**Figura 1.7** - Diagrammi di riflettività e trasmissività di un cristallo fotonico monodimensionale.

### **1.3 Cristalli fotonici bidimensionali**

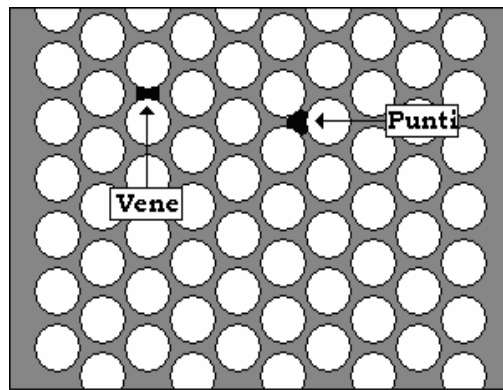
Nei PBG 2D (figura 1.8) il cristallo risulta periodico in due direzioni ed omogeneo nella terza. Il band gap fotonico deve essere 2D, cioè per un'onda incidente in qualunque direzione nel piano della periodicità x-y. I modi possono essere classificati secondo due polarizzazioni distinte:  $(E_x, E_y, H_z)$  o  $(E_z, H_x, H_y)$ . Quando il campo elettrico è



**Figura 1.8** - Cristallo fotonico bidimensionale. Questa struttura è costituita da un reticolo quadrato di colonne dielettriche, con raggio  $r$  e indice di rifrazione  $n$ . Il materiale è omogeneo in direzione  $z$  e periodico lungo  $x$  e  $y$  con costante reticolare  $a$ . L'inserito a sinistra mostra il reticolo quadrato, con la cella elementare evidenziata in rosso.

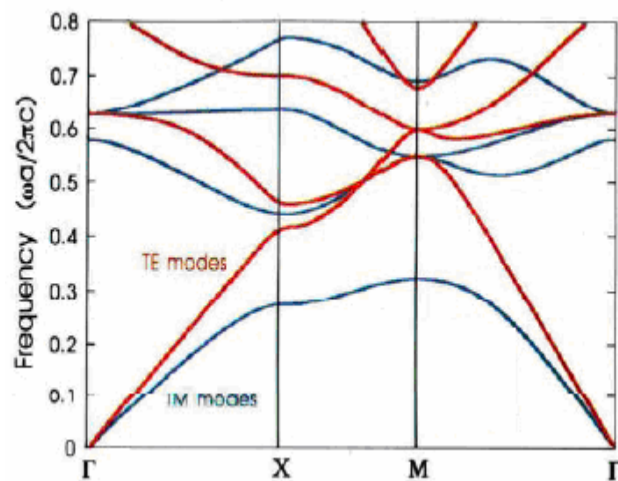
confinato nel piano x-y, i modi sono chiamati *Traverso Elettrici* (TE); quando invece è il campo magnetico confinato nel piano x-y sono chiamati *Traverso Magnetici* (TM). La

struttura a bande per queste polarizzazioni sono differenti, così come la larghezza del band gap e lo spettro. Questo è dovuto alle differenti distribuzioni del campo. Tipicamente il campo elettrico nei modi TM è situato nelle vene delle strutture mentre nel caso dei modi TE si concentra nei punti di collegamento delle vene (figura 1.9) [33]. I parametri di progetto sono: la costante reticolare, il “*filling ratio*” (rapporto di riempimento), il raggio delle colonne, la geometria della cella elementare e il rapporto tra gli indici di rifrazione. Nel caso in cui si consideri un array quadrato di colonne

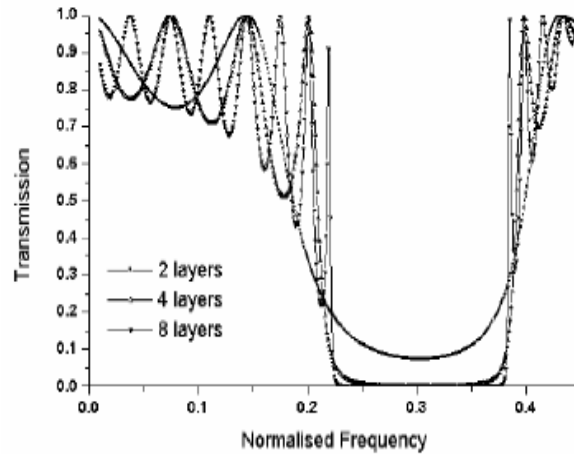


**Figura 1.9** – Punti e vene di un reticolo triangolare.

dielettriche si ottiene un band gap completo per i modi TM ma non per i TE (figura 1.10), come si vede anche dal diagramma della trasmittività (figura 1.11). Nel caso in cui si consideri una struttura di cilindri ad alto  $n$  a cella con simmetria quadrata si ottiene un band gap maggiore per i modi TM, mentre se si considera una struttura di barre ad alto  $n$

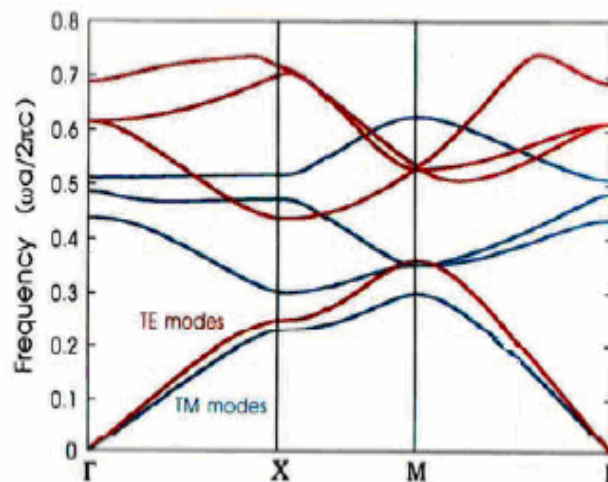


**Figura 1.10** - Struttura a bande per un array quadrato di colonne dielettriche con raggio  $r=0,2a$ . In blu è rappresentato il gap per i modi TM in rosso per i modi TE.



**Figura 1.11** – Diagrammi di riflettività e trasmittività di un cristallo fotonico bidimensionale al variare del numero di piani di materiale dielettrico.

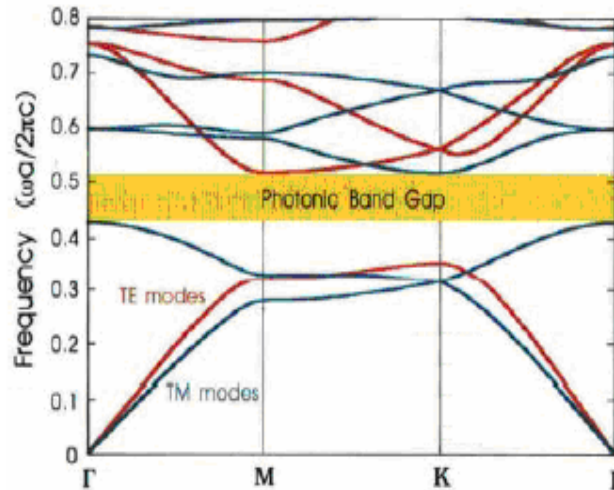
a cella con simmetria quadrata si ottiene un band gap maggiore per i modi TE [19]. Il *filling factor*  $f$  dà una misura dell'energia elettromagnetica localizzata nelle regioni dielettriche ad alto indice rispetto all'energia distribuita in tutto il volume. Nel primo caso, essendo grande nella banda dielettrica e piccolo nella banda d'aria, risulta maggiore per i modi TM; mentre nel secondo, essendo grande nella banda dielettrica e piccolo nella banda d'aria, risulta maggiore per i modi TE [22]. La figura 1.12 mostra la



**Figura 1.12** - Struttura a bande di un PBG con reticolo a simmetria quadrata. In blu è rappresentato il gap per i modi TM in rosso per i modi TE.

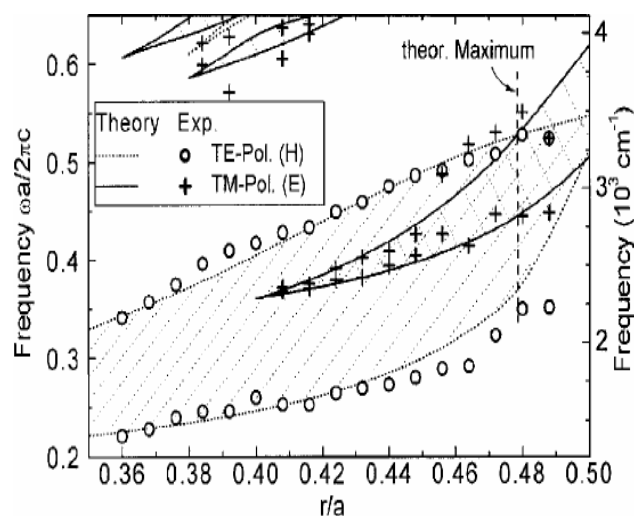
struttura a bande per un PBG 2D con reticolo a simmetria quadrata con griglia ad alto indice. La struttura, costituita da cilindri a basso indice in un mezzo ad alto indice, presenta fisicamente caratteristiche intermedie rispetto alle precedenti, per cui, se

adeguatamente dimensionata, offre un band gap completo sia per i modi TE che per i modi TM (figura 1.13). In generale, in una struttura periodica le regioni non connesse di materiale ad alto indice di rifrazione favoriscono la determinazione del band gap per la



**Figura 1.13** - Struttura a bande di un PBG con reticolo a simmetria triangolare. In blu è rappresentato il gap per i modi TM in rosso per i modi TE.

polarizzazione TM, mentre quelle connesse favoriscono la formazione del band gap per la polarizzazione TE. Se sono presenti entrambe le caratteristiche si produrrà un band gap completo per entrambe le polarizzazioni, questo accade per esempio nel caso in cui si consideri una cella esagonale di colonne d'aria. Per forti contrasti di indice di rifrazione anche una cella quadrata di colonne d'aria presenta un band gap completo. In figura 1.14 è stato riportato il *gap map*, cioè una rappresentazione grafica che tiene conto



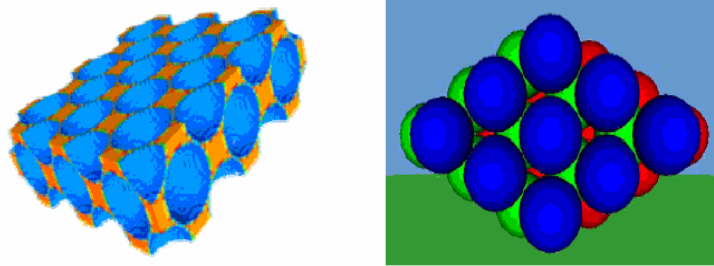
**Figura 1.14** - Posizione del band gap per la polarizzazione lungo H (curva punteggiata) ed E (curva solida) per un PhC di Si macroporoso 2D con struttura triangolare dipendente dal rapporto  $r/a$  (gap map).



del rapporto tra il gap di frequenza e il rapporto di riempimento, di un cristallo fotonico bidimensionale con struttura triangolare.

### **1.4 Cristalli fotonici tridimensionali**

Un cristallo 3D determina un band gap completo se un'onda incidente, qualunque sia la sua direzione di provenienza, viene riflessa. Il numero di possibili geometrie è infinito, tuttavia solo alcune di esse presentano un band gap completo. Ad ogni geometria sono associate, ovviamente, caratteristiche di band gap differenti. Una tipica struttura tridimensionale è l'opale (figura 1.15) [23]. L'opale è una struttura naturale, che può essere sintetizzata anche in laboratorio partendo dai suoi costituenti che sono sfere di  $\text{SiO}_2$ , realizzata considerando sfere di materiale ad alto indice immerse in un mezzo a basso indice o viceversa (opale invertito). Le sfere possono essere disposte in modo da



**Figura 1.15** - Esempi di cristalli fotonici tridimensionali del tipo opale invertito e opale.

riprodurre una struttura cristallina generica. Il primo cristallo fotonico tridimensionale fu realizzato nel 1991 dal laboratorio del MIT di Boston, con una struttura battezzata *yablonovite* (dal nome del suo artefice, Yablonovitch) che funzionava nella gamma delle micro-onde. Dopo questa prima prova sperimentale, gruppi di ricerca di tutto il mondo hanno cominciato a dedicarsi con entusiasmo alla simulazione e alla realizzazione di strutture che potessero operare non solo nella gamma delle micro-onde ma anche a frequenze molto più elevate. In particolare l'interesse si è concentrato sullo studio di cristalli fotonici operanti a frequenze per le quali le fibre ottiche convenzionali offrono la massima trasmissione: la gamma del vicino infrarosso ( $\lambda \cong 1,55 \mu\text{m}$ ).

### **1.5 Difetti e dispositivi su PBG**

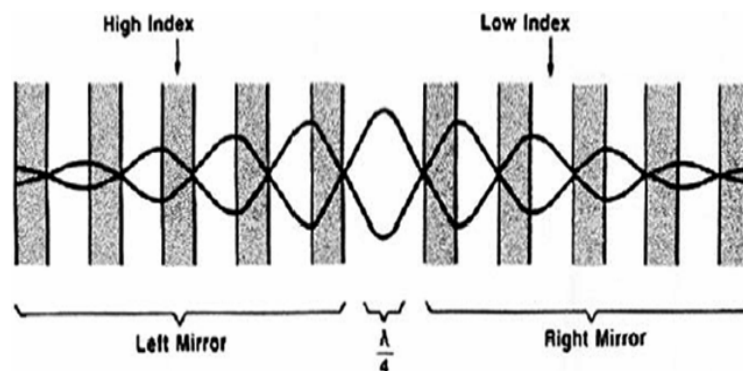
Introducendo opportune irregolarità nella struttura periodica di un cristallo fotonico e



quindi perturbandone la periodicità, si possono creare facilmente stati fotonici localizzati nel gap mediante cui realizzare dispositivi ottici di nuova concezione. Tali perturbazioni sono meglio note come *difetti*. Anche in questo caso è possibile sottolineare l'analogia esistente tra un cristallo fotonico e un cristallo ordinario, tanto che un cristallo fotonico in cui siano presenti difetti è spesso definito come *drogato*. E' noto, infatti, che drogando un semiconduttore con atomi di tipo donore o accettore si introducono stati permessi, per gli elettroni, all'interno dell'intervallo di banda proibita in prossimità, rispettivamente, della banda di conduzione o di valenza. Il drogaggio di un semiconduttore comporta, quindi, la perturbazione della periodicità del reticolo cristallino, se inoltre consideriamo l'equivalenza esistente tra la banda di conduzione (banda di valenza) con la banda d'aria (banda dielettrica) di un cristallo fotonico, è possibile estendere l'analogia tra cristallo fotonico e semiconduttore e parlare di *cristallo fotonico drogato*. Nei prossimi paragrafi verranno esaminati le strutture dei difetti e le conseguenze dovute alla loro presenza nei casi di cristalli fotonici 1D, 2D e 3D.

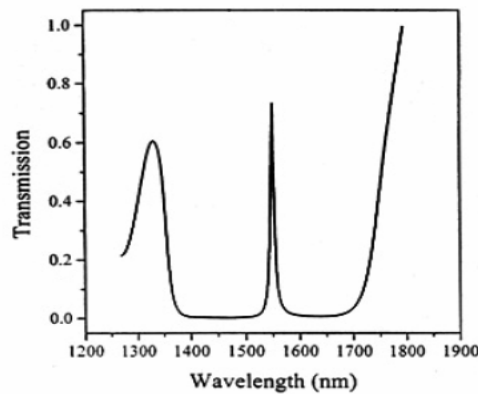
### **1.5.1 Difetti nei PBG 1D**

Nei cristalli fotonici monodimensionali il difetto è formato da un piano del PBG con spessore diverso dagli altri (Figura 1.16). Il difetto, se opportunamente dimensionato, determina uno stato permesso all'interno del band gap e quindi la localizzazione della radiazione elettromagnetica; si osserva, infatti, la localizzazione di un modo con frequenza  $\omega$  interna all'intervallo di banda oscurata. Il modo oscillerà, in avanti e indietro, all'interno della regione difettiva, mentre decadrà esponenzialmente nelle due regioni periodiche (che, pertanto, si comportano come specchi); infatti, essendo  $\omega$



**Figura 1.16** - Difetto in un PBG 1D costituito da un'alternanza di piani ad alto e basso indice. Il difetto si ottiene modificando lo spessore di uno di tali piani. In figura è mostrato anche l'andamento del campo  $D$ .

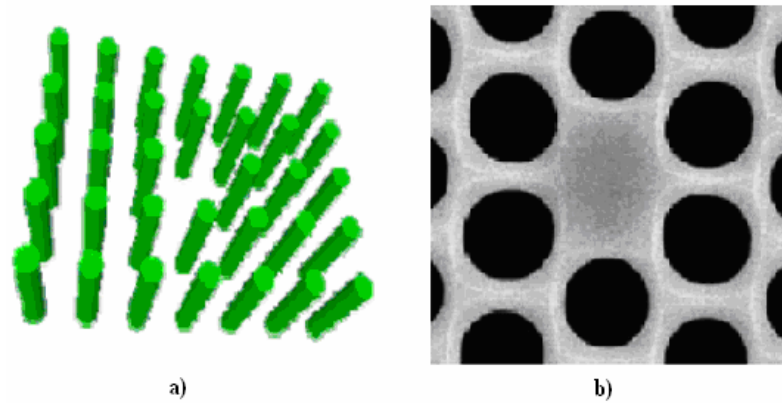
interna al band gap, il relativo campo non può propagarsi nel PBG e sarà, quindi, un modo *leaky*. Affinché si possa avere uno stato localizzato all'interno del bad gap, il difetto deve avere pertanto un'estensione tale da produrre uno sfasamento del campo, per una oscillazione completa (in avanti e indietro), multiplo dispari di  $\pi$  (difetto a  $\lambda/2$ ) [24]. Ne segue che il numero di stati permessi è quantizzato e le corrispondenti frequenze di risonanza decrescono all'aumentare dell'estensione del difetto. Si realizzano in questo modo cavità risonanti alle frequenze ottiche con un fattore di qualità  $Q$  più elevato rispetto alle cavità con pareti metalliche, che in tale intervallo hanno notevoli perdite per assorbimento del materiale [25]. La presenza di uno stato localizzato all'interno del band gap modifica anche la curva di trasmissività del cristallo (figura 1.17). Strutture realizzate su PBG 1D con difetto possono essere vantaggiosamente utilizzate per realizzare filtri passa banda noti come *filtri dielettrici Fabry-Perot*.



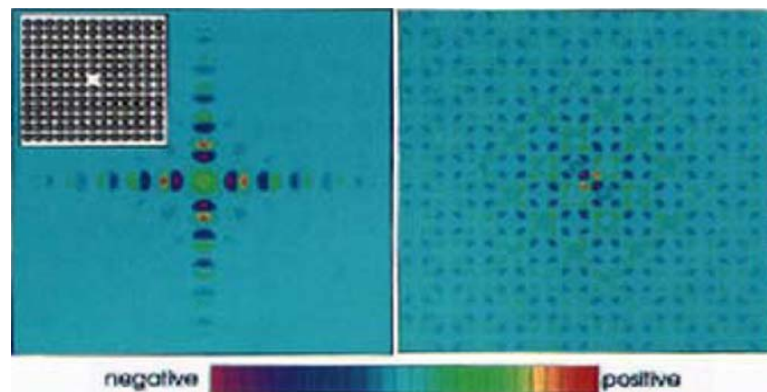
**Figura 1.17** - Trasmissività di un PBG 1D con un difetto a  $\lambda/4$ . È evidente la presenza di un picco di trasmissività in corrispondenza della lunghezza d'onda di risonanza.

### **1.5.2 Difetti nei PBG 2D**

Nei cristalli 2D è possibile ottenere un singolo difetto eliminando una colonna dal reticolo (figura 1.18a) oppure sostituendo una colonna con un'altra di materiale a diverso indice di rifrazione (figura 1.18b). La presenza di un difetto si manifesta come un picco di trasmissività all'interno della banda oscurata e produce una concentrazione di campo nella regione difettiva (cavità risonante) [26]. La figura 1.19 mostra l'ampiezza del campo  $D$  nella regione difettiva ottenuta rimuovendo una colonna di dielettrico. Si può osservare da tale figura che il campo è localizzato nel difetto decadendo esponenzialmente al di fuori di esso. Si crea così una cavità bidimensionale (nel piano x-y del cristallo) circondata da pareti riflettenti adatta a supportare uno stato permesso

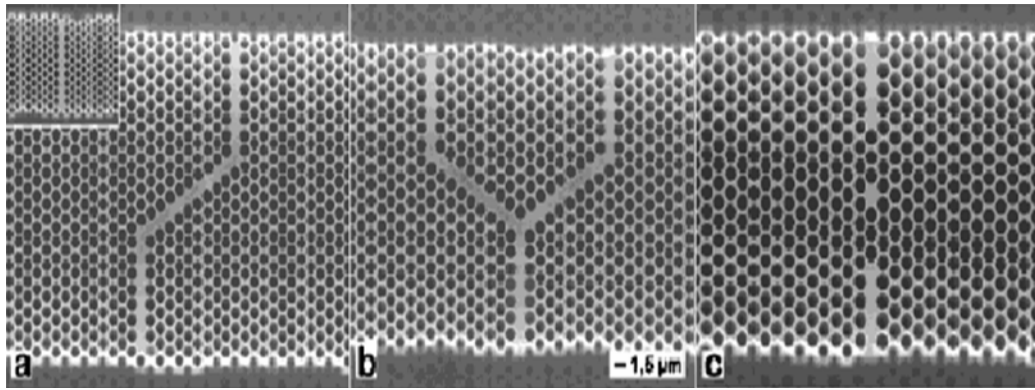


**Figura 1.18** - Cristallo fotonico 2D con difetto ottenuto a) mediante la rimozione di una colonna di dielettrico, b) sostituendo una colonna di aria con una colonna di materiale ad alto indice di rifrazione.

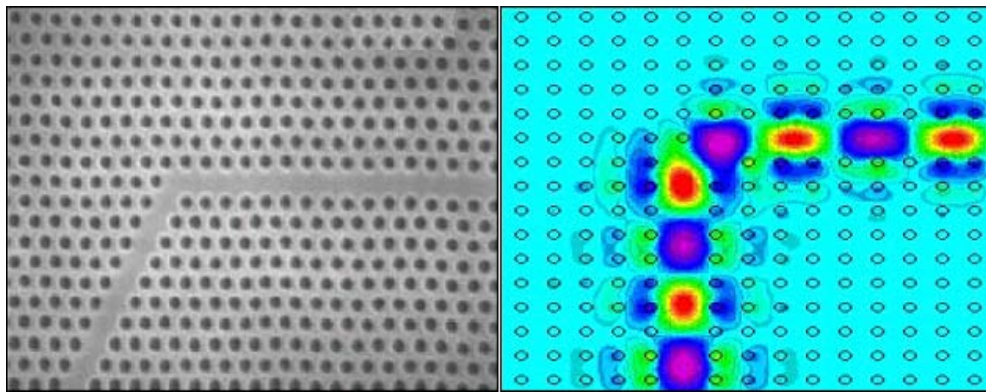


**Figura 1.19** - Ampiezza del campo  $D$  di uno stato localizzato intorno ad un difetto in un reticolo a simmetria quadrata di colonne di alluminio. I colori indicano l'ampiezza del campo, che è orientato in direzione  $z$ .

all'interno del band gap. In un PBG 2D si possono realizzare difetti di linea rimuovendo un insieme di colonne di materiale dielettrico. Fabbricando un intero percorso difettivo si determina una guida d'onda, ovvero un percorso permesso per la luce, che risulta molto ben confinata nella regione difettiva, essendone proibita la propagazione nel cristallo circostante, e che presenta delle perdite molto ridotte. In figura 1.20 sono riportati alcuni esempi di dispositivi su PBG fabbricati secondo questo nuovo principio [27,28]. La capacità di confinare la radiazione elettromagnetica con perdite trascurabili in una guida su PBG può essere vantaggiosamente sfruttata per realizzare guide con forti curvature aventi perdite molto basse, a beneficio di un maggiore livello di integrazione ottenibile. Un esempio di guida d'onda curva su PBG è riportato in figura 1.21.



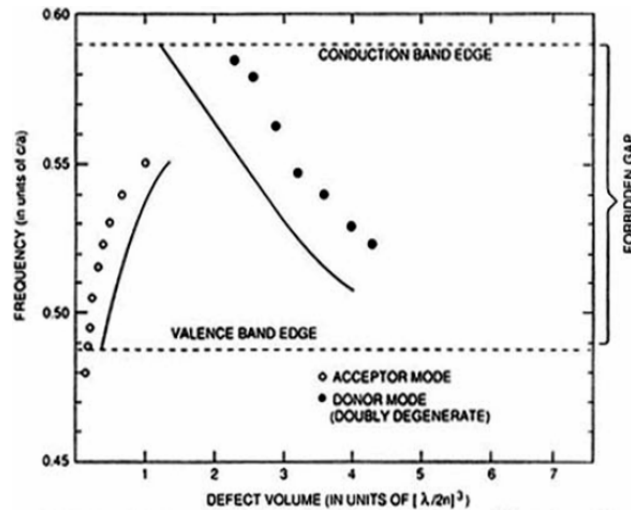
**Figura 1.20** - Strutture differenti realizzate con difetti di linea. a) Guida d'onda rettilinea e curva; b) Y-branch; c) Microrisonatore. Le strutture sono realizzate con silicio macroporoso.



**Figura 1.21** - Fotografia al SEM di una guida d'onda curva su PBG (a sinistra) e distribuzione di campo all'interno della stessa (a destra). E' evidente il buon confinamento del campo ed in particolare le perdite trascurabili in corrispondenza della curvatura.

### 1.5.3 Difetti nei PBG 3D

Nel reticolo di un cristallo 3D è possibile introdurre delle irregolarità aggiungendo un materiale con diversa costante dielettrica nella cella unitaria (*dielectric defect*), oppure rimuovendo parte del materiale dielettrico dalla stessa (*air defect*). Nel primo caso il difetto si comporta analogamente ad un atomo donore in un cristallo ordinario e quindi si ottiene uno stato permesso (*modo donatore*) all'interno del gap in prossimità del bordo inferiore della banda d'aria (figura 1.22). Nel secondo caso il difetto si comporta similmente ad un atomo accettore. Il *modo accettore* associato si localizza in prossimità del bordo superiore della banda dielettrica. I difetti di questo tipo sono particolarmente adatti a realizzare microcavità risonanti con elevato  $Q$ . In un cristallo 3D è possibile localizzare la radiazione elettromagnetica in una singola regione introducendo un difetto puntuale. Questo si comporta come una cavità risonante con pareti perfettamente riflettenti all'interno della quale è confinato il campo elettromagnetico. Esternamente al



**Figura 1.22** - Frequenze dei modi donore e accettore in funzione del volume normalizzato del difetto. I punti indicano risultati sperimentali le curve sono calcolate. La banda di valenza coincide con la banda dielettrica, la banda di conduzione con la banda d'aria.

difetto il campo decadrà esponenzialmente lungo le tre dimensioni del cristallo. Oltre a difetti di tipo puntuale si possono realizzare anche difetti di tipo lineare. Si tratta di una intera regione difettiva che si estende nel cristallo rispettando o meno la simmetria traslazionale dello stesso [29]. Si ottiene in questo modo un comportamento molto simile ad una guida metallica, quindi, con un'elevata capacità di confinare la radiazione elettromagnetica ma, al contrario, con perdite trascurabili anche alle frequenze ottiche.

## **1.6 Applicazioni**

Il primo PBG fu fabbricato nel 1989 da Yablonovitch presso il Bell Communications Research nel New Jersey, presentava un band gap solo alle microonde a causa di limitazioni tecnologiche (per spostarsi a lunghezze d'onda più piccole occorre ridurre le dimensioni) ed era del tipo 2D ottenuto perforando un blocco di silicio secondo una geometria reticolare FCC perché gli studi teorici suggerivano che fosse questa la più semplice struttura che presentasse un band gap completo (in tutte le direzioni e per tutte le condizioni di polarizzazione). Attualmente, a frequenze ottiche, studi intensivi vengono condotti sulle strutture 2D, importanti per realizzare guide d'onda e circuiti ottici integrati monolitici. Tuttavia, queste strutture vanno progettate con molta cura se si vuole ottenere un band gap completo. Nei prossimi paragrafi sono riportate alcune possibili applicazioni dei cristalli fotonici.

### **1.6.1 Guide d'onda su PBG**

Queste guide presentano bassa dispersione e basse perdite anche su lunghe distanze e con geometrie non rettilinee. Il percorso guidante è ottenuto creando una regione difettiva. I meccanismi di perdita nelle guide su PBG sono sostanzialmente 3:

- 1) *Scattering dovuto ad imperfezioni*: le guide su PBG non dovrebbero soffrire di alcuna perdita nel piano perché le regioni periodiche entro cui è creata la regione guidante non permettono che si propaghi alcun modo alla frequenza di interesse. Quindi anche i modi eccitabili da imperfezioni non volute dovrebbero avere un'influenza trascurabile rispetto a quella che hanno nelle guide ridge tradizionali.
- 2) *Out-of-plane losses*: il meccanismo di perdita dominante è costituito dalle perdite fuori dal piano della guida.
- 3) *Accoppiamento tra modi TE e TM*: può avvenire se il PBG presenta un band gap per i modi TE ma non per i TM alla frequenza di interesse. Questo meccanismo di perdita, tuttavia, è generalmente poco significativo e dipende dalla asimmetria verticale della guida.

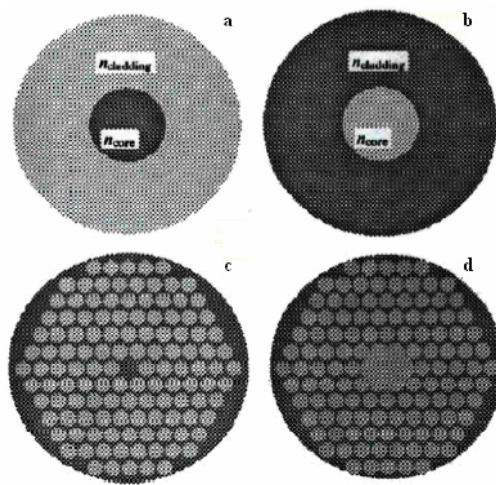
### **1.6.2 Guide a cavità accoppiate**

Utilizzando i cristalli fotonici è possibile realizzare un nuovo meccanismo di confinamento e guida della radiazione elettromagnetica che si basa sull'accoppiamento tra cavità risonanti create tramite difetti in cristalli fotonici (CCW: *Coupled Cavity Waveguides*, oppure, CROW: *Couplet Resonator Optical Waveguide*). L'importanza di queste guide risiede nel più elevato numero di parametri di progetto a disposizione per modulare a proprio piacimento le caratteristiche guidanti e la velocità di gruppo al variare della lunghezza d'onda. I primi risultati sperimentali indicano ottime caratteristiche di propagazione con perdite molto basse anche in presenza di forti curvature. Per questo sono guide in diretta competizione con quelle standard.

### **1.6.3 Fibre ottiche su PBG**

Le fibre ottiche tradizionali possono essere monomodali soltanto in un ristretto intervallo spettrale. Per frequenze più elevate la trasmissione diviene multimodale e per frequenze più basse aumentano le perdite di radiazione. Le fibre ottiche su PBG (figura 1.23)

permettono, rispetto alle fibre ottiche tradizionali, di espandere notevolmente l'intervallo spettrale di monomodalità poiché l'indice effettivo del *cladding* varia con la frequenza non solo a causa della dispersione del materiale ma anche a causa della polarizzazione del campo (essendo un PBG 2D) [30]. Le fibre su PBG possono essere del tipo con *core* a basso o alto indice, rispetto al *cladding*. Le prime si comportano praticamente come le fibre standard, mentre le altre sono le più interessanti per le proprietà di monomodalità. Il meccanismo guidante è fornito dall'interferenza costruttiva alla Bragg, infatti il *cladding* è costituito da una struttura periodica e solo i modi che soddisfano la condizione di Bragg possono propagarsi. Dimensionando opportunamente la struttura



**Figura 1.23** - Tipi di fibre ottiche. a) Fibra convenzionale con  $n_{cladding} < n_{core}$ , b) Fibra a basso indice con *cladding unetched*, c) Fibra *etched*, d) Fibra a basso indice *etched*. Le zone scure corrispondono al materiale ad alto indice di rifrazione.

periodica che agisce da *cladding* si ottiene un band gap in corrispondenza di un solo angolo di propagazione e questo significa che in corrispondenza di questo angolo si ha retropropagazione nel *cladding* del fascio incidente che, così, rimane confinato nel *core*.

#### **1.6.4 Riflettori perfetti**

Specchi omnidirezionali possono avere diverse applicazioni come le pareti delle cavità laser. Gli specchi metallici vengono frequentemente usati alle frequenze ottiche ma hanno lo svantaggio di comportare notevoli perdite per dissipazione (assorbimento del materiale). Questo problema può essere superato attraverso l'impiego di cristalli fotonici. Infatti, un cristallo 3D adeguato si comporta come un perfetto riflettore omnidirezionale con bassissime perdite (teoricamente nulle). Poiché non è facile

realizzare strutture 3D si studiano le proprietà di riflessione omnidirezionale in cristalli 1D e 2D. Proprietà di riflessione omnidirezionale alle lunghezze d'onda nel visibile, sono state ottenute usando un reticolo di 19 strati di NaAlF<sub>2</sub> e ZnSe.

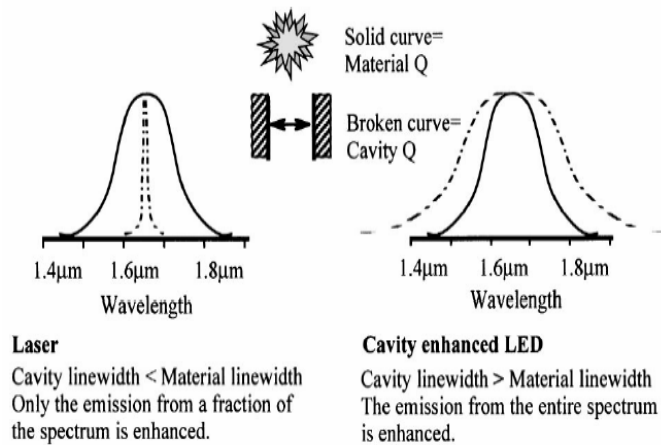
### **1.6.5 LED su PBG**

L'efficienza interna di un led standard è già piuttosto elevata (99.7%) ma la luce non può essere emessa fuori dal dispositivo in modo molto efficiente perché meccanismi di riflessione totale interna (*TIR*) intrappolano parte della luce generata, all'interno del dispositivo. Per questo l'efficienza esterna nei casi migliori non supera il 4%. Se, invece, si usa un cristallo fotonico come materiale attivo, si può proibire l'emissione spontanea di quei modi che subirebbero *TIR* e far emettere solo quei modi che possono essere trasmessi dal dispositivo. Tutta l'energia luminosa emessa viene così convogliata nei modi trasmessi con un notevole aumento della efficienza quantica esterna.

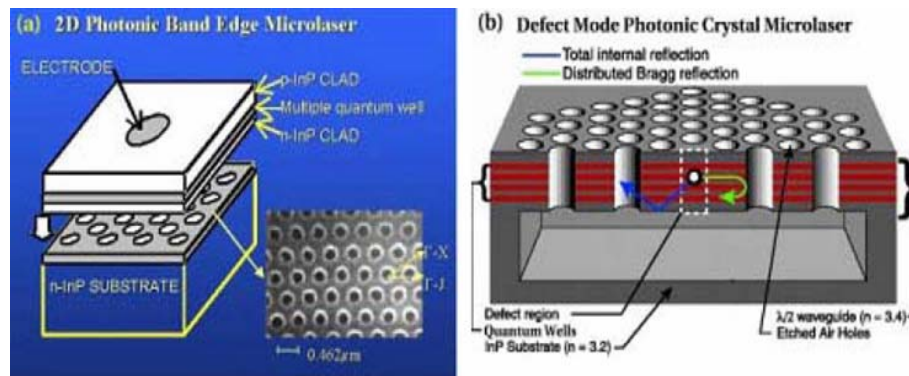
### **1.6.6 LASER su PBG**

Con l'impiego dei PBG si possono realizzare laser con una soglia molto bassa. La riduzione della corrente di soglia permette ai laser di operare in modo molto più efficiente e con forte riduzione della potenza termica da dissipare. Questo permette anche di aumentare la densità d'integrazione perché è possibile posizionare un maggior numero di sorgenti e componenti passivi in uno spazio minore, essendo ridotta la potenza termica generata. I PBG permettono anche di sopprimere l'emissione spontanea, cioè dell'emissione di quei fotoni che dovrebbero propagarsi con costante di propagazione all'interno del band gap. Affinché avvenga l'emissione laser è necessario introdurre un difetto nel materiale che determini uno stato permesso nel band gap, cioè una frequenza ed una direzione precisa secondo cui l'onda può propagarsi. Con la creazione di un solo stato permesso all'interno del band gap si ottiene una maggiore purezza spettrale (figura 1.24) ed una riduzione delle perdite in seguito alla soppressione dell'emissione spontanea non desiderata [31]. Un laser di questi tipo può essere realizzato con PBG 3D: in genere sfere di SiO<sub>2</sub> in cui gli interspazi sono riempiti da un mezzo attivo in grado di supportare l'emissione LASER. Alcuni esempi di laser su cristalli fotonici sono riportati in figura 1.25.





**Figura 1.24** - Spettro di emissione per un diodo LASER e un diodo LED.



**Figura 1.25**- Esempi di laser su PBG.

### **1.6.7 Circuiti Integrati fotonici**

La maggiore spinta verso l'integrazione ottica monolitica viene dai requisiti di velocità e larghezza di banda dei moderni sistemi di trasmissione dati. Fin ora i limiti maggiori per un aumento della densità di integrazione erano dati sia dalle grandi dimensioni dei singoli componenti che dalle alte perdite nelle guide curve. Con l'impiego dei cristalli fotonici questi limiti possono essere superati. Infatti, utilizzando guide curve con basse perdite e riducendo la potenza termica dissipata dalle sorgenti led e laser, è possibile ottenere una maggiore densità di integrazione che permette di ubicare i dispositivi più vicini tra loro sullo steso chip. L'isolamento tra i dispositivi è garantito anche perché viene drasticamente ridotto l'accoppiamento fra i vari componenti che, quindi, possono essere fabbricati entro spazi più stretti. In figura 1.26 è riportato un esempio di un tipico circuito ottico integrato realizzato interamente su PBG.

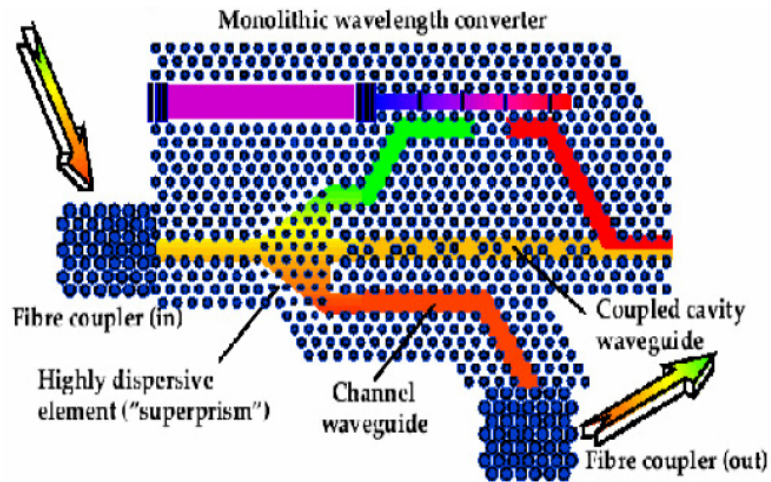


Figura 1.26 - Esempio di un circuito fotonico integrato.

### 1.6.8 Biosensori

Vengono realizzati sfruttando le proprietà di elettroluminescenza e fotoluminescenza del silicio poroso, e un cristallo fotonico 3D composto da nanocristalli di silicio. Inserendo uno strato di silicio poroso fra due riflettori alla Bragg si ottiene un led racchiuso in una microcavità risonante Fabry-Perot che emette ad una lunghezza d'onda di circa 750nm con una larghezza di linea molto esigua (circa 10nm). In genere anche i riflettori sono realizzati con strati alternati di silicio poroso aventi differente percentuale di porosità e, quindi, differente indice di rifrazione ( $n=1,06\div 2,69$ ). In presenza di agenti chimico-fisici (DNA, virus, umidità, etc.) assorbiti dallo strato attivo, il picco di emissione si sposta (figura 1.27).

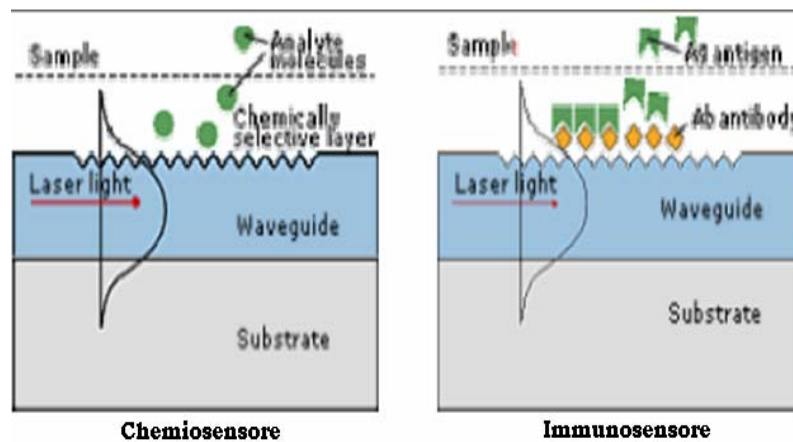


Figura 1.27 - Esempi di biosensori realizzati utilizzando i PBG.

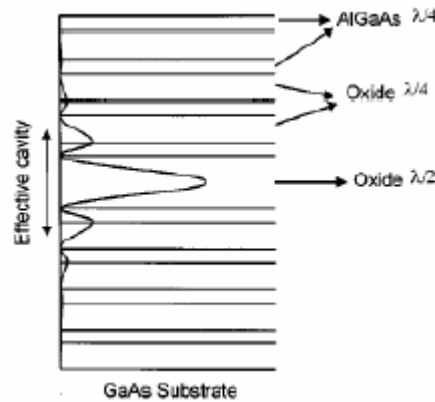
### **1.6.9 Cavità risonanti**

Le tradizionali cavità risonanti alle microonde sono costituite da scatole a pareti conduttrici che, funzionando da schermi perfetti, confinano al loro interno l'energia elettromagnetica. I risonatori ottici differiscono da quelli tipici per le microonde sostanzialmente per le dimensioni della lunghezza d'onda, molto più piccola delle frequenze ottiche. Sebbene esistano importanti differenze tra i risonatori ottici e alle microonde, alcuni parametri come il fattore di qualità  $Q$  conservano la loro pratica utilità anche per quelli ottici.

$$Q = \frac{\omega_0 \cdot U}{W \cdot L} \quad (1.1)$$

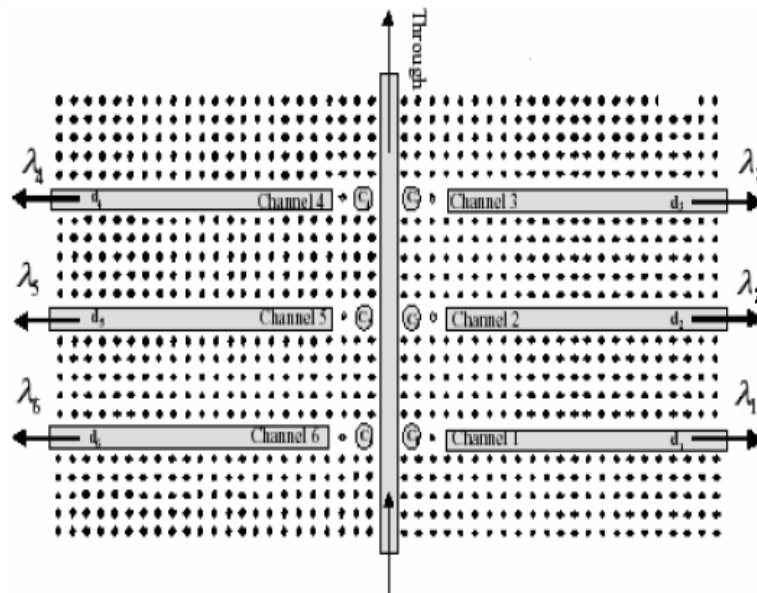
dove  $\omega_0$  indica la frequenza di risonanza,  $U$  l'energia elettromagnetica accumulata nella cavità e  $W \cdot L$  la potenza dissipata. La definizione di  $Q$  permette di valutare anche l'ampiezza di banda delle cavità. Se  $\Delta\omega$  è la distanza tra due punti della curva di risposta in frequenza tali che l'ampiezza della risposta sia  $1/\sqrt{2}$  del suo valore massimo, si ha che  $\Delta\omega/\omega_0 \cong 1/Q$ . Una cavità risonante può essere ottenuta introducendo un difetto in un cristallo fotonico. Questo può avere differenti forme, dimensioni o indice di rifrazione. La variazione di uno di questi parametri può modificare il numero dei modi o la frequenza del modo o dei modi localizzati all'interno della cavità. Le possibili applicazioni per le cavità risonanti ottiche su PBG sono soprattutto nella realizzazione di laser *single-mode*, e in strutture come i sistemi WDM (Wavelength Division Multiplexing) in cui si sfrutta la possibilità di ottenere bande passanti molto strette all'interno del band gap in corrispondenza delle frequenze di risonanza. Le cavità laser sono realizzate utilizzando dei microspecchi, ossia microstrutture periodiche che possono essere considerate l'evoluzione dei reticoli alla Bragg comunemente usati nei laser DFB (Distributed Feed-Back) e nei laser DBR (Distributed Bragg Reflector). Le cavità possono essere realizzate su strutture a cristalli fotonici sia monodimensionali che bidimensionali. Un esempio di cavità ottica monodimensionale non assorbente su PBG è costituito da uno *spacer* in  $Al_xO_y$  posto fra due DBR in  $Al_xO_y / AlGaAs$ . Lo strato di ossido minimizza le possibili perdite per assorbimento nella cavità. Le misure effettuate su un risonatore verticale in cui è stato inserito uno *spacer* di ossido dello spessore di mezza lunghezza d'onda, hanno

dimostrato che la maggior parte dell'energia del modo di risonanza resta confinato nello *spacer*, con conseguente diminuzione delle perdite in tutta la cavità (figura 1.28).



**Figura 1.28** - Tipica struttura di un campione con strato di ossido.

Un'ulteriore applicazione delle cavità risonanti su PBG si ha nei sistemi Multichannel WDM. Un esempio di tali sistemi è costituito da una struttura che include 6 cavità, ognuna caratterizzata da una diversa dimensione del difetto e dalla sua guida a canale ottenuta sempre sul PBG (figura 1.29). Ognuna delle sei cavità ha un singolo modo localizzato all'interno del band gap, il che consente un'operazione di filtraggio o di



**Figura 1.29** - Struttura di un sistema Multichannel WDM, utilizzando 6 diversi canali.

demultiplexing di lunghezza d'onda a partire da un'onda incidente caratterizzata da una banda larga. Il risultato è una sequenza di onde a banda stretta che vengono guidate dalle opportune strutture a canale realizzate rimuovendo file di colonne di dielettrico. Il modo

localizzato nella cavità si accoppia con il canale attraverso il campo evanescente e l'accoppiamento si realizza abbassando la costante dielettrica delle due colonne all'interfaccia cavità-canale e cavità-guida principale nella quale viene guidata l'onda a larga banda. La frequenza centrale in ogni canale è direttamente proporzionale al raggio del difetto, cioè aumentando il raggio si sposta tale frequenza verso valori più alti all'interno della banda dell'onda incidente.

## **Bibliografia**

- [1] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, "Photonic crystals: putting a new twist on light", *Nature*, 386 (1997) 143.
- [2] T. F. Krauss, R. M. De La Rue, S. Brand, "Two dimensional photonic band gap structures operating at near infrared wavelengths", *Nature*, 383 (1996) 699.
- [3] J. S. Foresi, P. R. Villeneuve, J. Ferrera et al. "Photonic band gap microcavities in optical waveguides", *Nature*, 390 (1997) 143.
- [4] E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics", *Physical Review Letters*, 58(20):2059-2062, May 1987.
- [5] S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices", *Physical Review Letters*, 58(23):2486-2489, June 1987.
- [6] A. Chutinan, S. Noda, "Highly confined waveguides and waveguide bends in three-dimensional photonic crystal", *Appl. Phys. Lett.* 75 Vol. 24 (1999) 3739.
- [7] P. Halevi, A. A. Krokhin, J. Arriaga, "Photonic crystals as optical components", *Appl. Phys. Lett.* 75 Vol. 18 (1999) 2725.
- [8] J. D. Joannopoulos, "The Almost-Magical World of Photonic Crystals", *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 26 no.1 (1996) 58.
- [9] V. N. Astratov, D. M. Whittaker, I. S. Culshaw et al., "Photonic band structure effects in the reflectivity of periodically patterned waveguides", *Phys. Rev. B*, Vol. 60 no.24 (1999) R16255.
- [10] U. Gruning, V. Lehman, S. Ottow, et al., "Macroporous silicon with a complete two-dimensional band gap centered at 5mm", *Appl. Phys. Lett.* 68 (6) (1996) 747.
- [11] F. Muller, A. Birner, U. Gosele, V. Lehman, "Two- dimensional photonic crystals based on Macroporous Silicon", preprint.
- [12] U. Gruning, V. Lehman, C.M. Engelhardt, "Two-dimensional infrared photonic band gap structure based on porous silicon", *Appl.Phys.Lett.* 66 (24), (1995) 3254.
- [13] V. Lehman, "The physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon", *J. of Electrochem. Soc.*, Vol. 140 no.10 (1993) 2836.
- [14] V. Lehman, "The physics of macroporous silicon formation", *Thin Solid Film* 255 (1995) 1.
- [15] V. Lehman, U. Gruning, "The limits of macropore array fabrication", *Thin Solid Film* 297 (1997) 13.

- [16] A. Birner, U. Gruning, S. Ottow, et al., "Macroporous Silicon: A Two-Dimensional Photonic Bandgap Material Suitable for Near-Infrared Spectral Range", *phys.stat.sol. (a)* 165 (1998) 111.
- [17] S. W. Leonard, J. P. Mondia, H. M. Van Driel, et al., "Tunable two-dimensional photonic crystals using liquid-crystal infiltration", *Phys.Rev.B* Vol. 61 no.4 (2000) R2389.
- [18] Yu. A. Vlaslov, K. Luterova, I. Pelant, et al., "Enhancement of optical gain of semiconductors embedded in three-dimensional photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.* 71 (12) (1997) 1616.
- [19] J. D. Joannopoulos, R. Meade, J. Winn, "Photonic Crystals: "Molding the flow of light", Princeton University Press, Princeton, 1995.
- [20] W. L. Barnes, T. W. Preist, S. C. Kitson, J. R. Sambles: "Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings", *Physical Review B*, 1 September 1996, vol. 54, n. 9, pp. 6227-6243.
- [21] <http://www.elec.gla.ac.uk/areynolds/Photonics>
- [22] R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, J. D. Joannopoulos: "Nature of the photonic band gap: some insights from a field analysis", *J. Opt. Soc. Am. B*, February 1993, vol. 10, n. 2, pp. 328-332.
- [23] W. P. Huang, J. Hong, Z. M. Mao: "Improved couple-mode formulation based on composite modes for parallel grating-assisted codirectional couplers", *IEEE J. of Quantum Electronics*, 1992, vol. 29, n. 11, pp. 2805-2812.
- [24] Xin-Ya Lei, Hua Li, Feng Ding, Weiyi Zhang, and Nai-Ben Ming: "Novel application of a perturbed photonic crystal: High-quality filter", *Appl. Phys. Lett.*, 17 November 1997, vol. 71, n. 20, pp. 2889-2891.
- [25] Jerry C. Chen, Hermann A. Haus, Shanhui Fan, Pierre R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos: "Optical filters from Photonic Band Gap Air Bridges", *Journal of Lightwave Technology*, November 1996, vol. 14, n. 11, pp. 2575-2579.
- [26] T. Chen, K. Chen, J. Foresi, D. Lim, M. O. Lipson: "Silicon Photonic Band Gap, Microcavity and Waveguiding Structures", *Bringing New Technology to Light*, 2000, pp. 41-43.
- [27] Shanhui Fan, Joshua N. Winn, Adrian Devenyi, J. C. Chen, Robert D. Meade, J. D. Joannopoulos: "Guided and defect modes in periodic dielectric waveguides", *J. Opt. Soc. Am. B*, July 1995, vol. 12, n. 7, pp. 1267-1272.

- [28] Albert Birner, Ralf B. Wehrspohn, Ulrich M. Gosele, Kurt Busch: "Silicon-Based Photonic Crystals", *Adv. Mater.*, 16 March 2001, vol. 13, n. 6, pp.377-388.
- [29] E. Yablonovitch: "Photonic band-gap structures", *J. Opt. Soc. Am. B*, February 1993, vol. 10, n. 2, pp. 283-295.
- [30] Jes Broeng, Dmitri Mogilevstev, Stig E. Barkon, Andres Bjarklev: "Photonic Crystal Fibers: a new class of optical waveguides", *Optical Fiber Technology*, 1999, vol. 5, pp. 305-330.
- [31] Thomas F. Krauss, Richard M. De La Rue: "Photonic crystals in the optical regime-past, present and future", *Progress in Quantum Electronics*, 1999, vol. 23, pp. 51-96.
- [32] Hect, Zajac, "Optics", Addison-Wesley, 1974, Reading, Mass.
- [33] K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, H. Föll, "Photonic Crystals: Advances Design, Fabrication and Characterization", 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [34] S. Y. Lin, J. G. Fleming, E. Chow: "Micro-fabrication and Nano-fabrication of Photonic Crystals", Kluwer Academic Publisher, April 2001, pp. 83-91.
- [35] G. Kiriakidis, N. Katsarakis: "Fabrication of 2-D and 3-D Photonic Band-Gap Crystals in the GHz and THz regions", *Mater. Phys. Mech.* 1, 2000, pp. 20-26.



## Capitolo 2

# IL SISTEMA DI LITOGRAFIA ELETTRONICA

Il principio base dell'EBL (*Electron Beam Litography*) è quello di usare un fascio focalizzato di elettroni per scandire la superficie di un campione trattato con un resist sensibile agli stessi e creare delle geometrie (*pattern*) estremamente sottili e precise. Questa tecnologia presenta i seguenti vantaggi:

- L'alta risoluzione.
- La possibilità di lavorare con diversi tipi di materiali e pattern.

e svantaggi:

- Lentezza.
- Costo e difficoltà elevati.

L'EBL è impiegata, oltre che nell'ambito della ricerca, soprattutto nell'industria dei circuiti integrati. Per grandi volumi di produzione questa tecnica viene usata per disegnare le maschere utilizzate in fotolitografia, mentre per piccoli volumi si usa direttamente per la realizzazione delle strutture desiderate. In questo secondo caso, infatti, l'uso di maschere non è più conveniente, in quanto le spese per la costruzione di queste superano in larga misura i benefici di velocità e di possibilità di scrittura in parallelo, che sono i principali vantaggi apportati dal loro uso. Un altro campo in cui si utilizza la EBL è la ricerca nell'ambito dello scaling down dei circuiti integrati [1], nonché lo studio degli effetti quantistici e degli altri fenomeni che si possono verificare quando l'obiettivo è realizzare strutture di dimensioni estremamente ridotte.

## 2.1 Il microscopio a scansione elettronica

Le caratteristiche importanti di un sistema EBL sono la dimensione e l'intensità della corrente del fascio perché determinano rispettivamente la capacità risolutiva e i tempi di esposizione del campione. Per implementare questa tecnica di litografia il Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Pisa utilizza un microscopio a scansione elettronica (*Scanning Electron Microscope*) della JEOL, il JSM-6500F (figura 2.1). Si tratta di un SEM ad emissione di campo che impiega come sorgente di elettroni

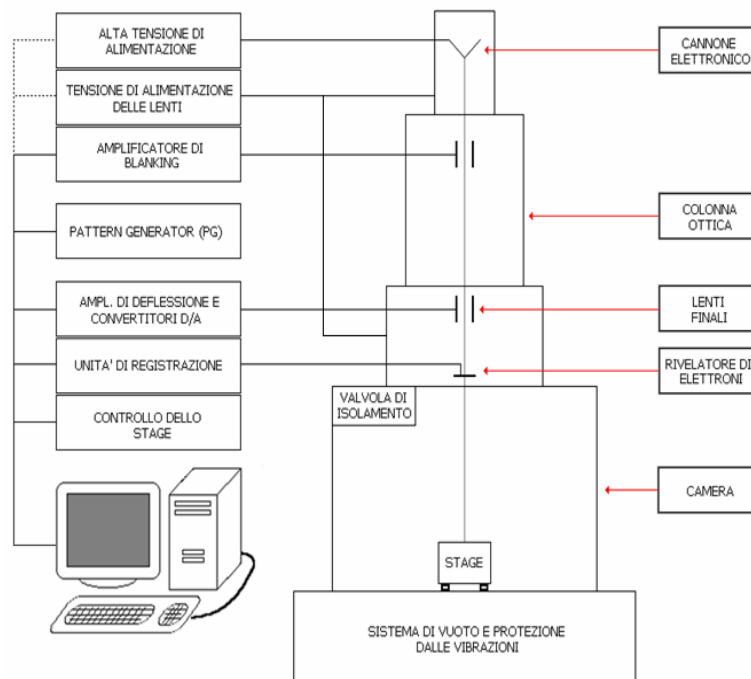


**Figura 2.1** – Microscopio a scansione elettronica JSM-6500F [5].

un cannone di tipo Schottky (T-FE). Questo microscopio trova applicazione nell'ambito delle attività di ricerca sulla nanoelettronica svolte dal Dipartimento, come mezzo di litografia ad alta risoluzione.

### **2.1.1 Principio di funzionamento del SEM**

Il principio di funzionamento del SEM è concettualmente piuttosto semplice e viene illustrato in figura 2.2. Il fascio di elettroni primari generato da un cannone elettronico



**Figura 2.2** – Schema di funzionamento del microscopio.

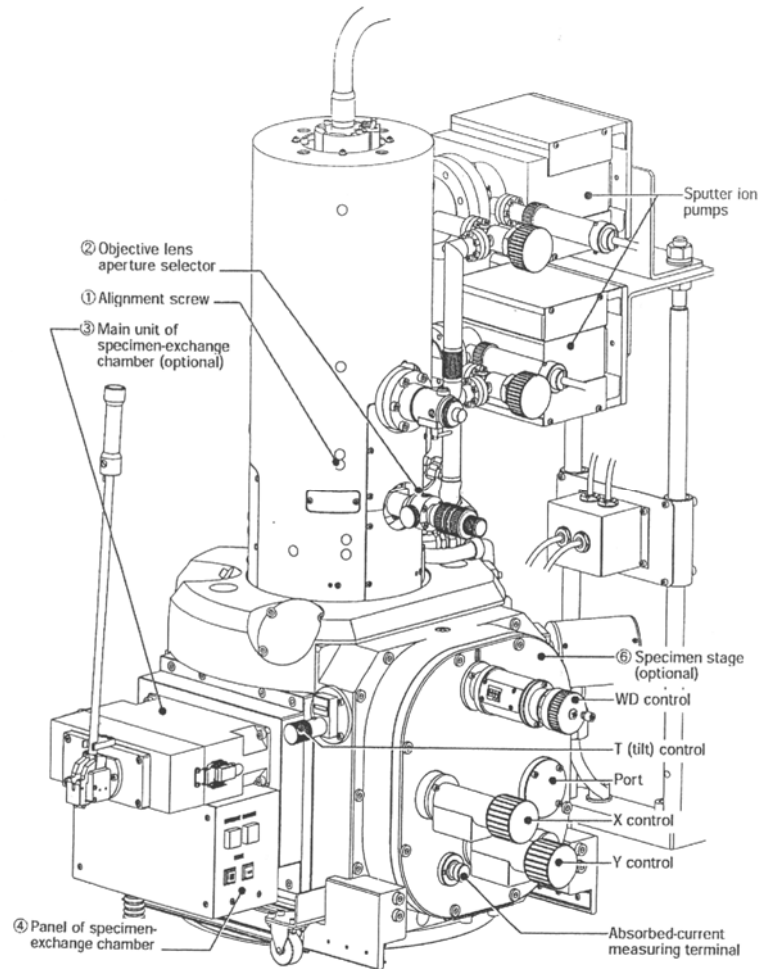
esegue la scansione della superficie del campione. Gli elettroni possono venire respinti oppure provocare l'emissione di elettroni secondari. In entrambi i casi essi sono rivelati sotto forma di segnali elettrici da un sensore detto SED (*Secondary Electron Detector*). Il segnale viene quindi interpretato come luminanza del punto del campione investito dal fascio. Questa modalità di utilizzo del microscopio permette di ottenere immagini del campione. Nel caso della litografia elettronica il microscopio non viene usato per analizzare la superficie del campione, quanto per scrivere su di esso, dopo la deposizione del resist, i pattern necessari per definire le aree di un determinato passo di processo.

### **2.1.2 Struttura del microscopio**

L'unità base del SEM (figura 2.3) è costituita dal cannone elettronico, dalla colonna ottica e dal sistema di vuoto. Il cannone elettronico costituisce la sorgente degli elettroni primari con i quali viene eseguita la scansione della superficie del campione. Gli elettroni sono ottenuti per estrazione da un elettrodo emettitore secondo il principio dell'emissione di campo. Ad alte temperature, termoelettroni sono emessi dalla superficie dei metalli, ossidi e boruri. I consueti cannoni elettronici termoionici fanno uso di questo tipo di emissione. L'emissione di campo avviene invece dalla superficie di un emettitore di forma appuntita costituita da metalli, ossidi o carburi quando un intenso campo elettrico è applicato su di esso. Esistono due tipi di cannone elettronico ad effetto di campo:

- il *cannone elettronico freddo ad emissione di campo*, che sfrutta gli elettroni estratti per effetto tunnel quando un campo elettrico intenso è applicato alla superficie <310> di un catodo di tungsteno a temperatura ambiente;
- il *cannone elettronico ad emissione di campo Schottky*, che sfrutta l'emissione che ha luogo quando è applicato ossido di zirconio ad una superficie <100> di tungsteno al fine di abbassarne la funzione lavoro.

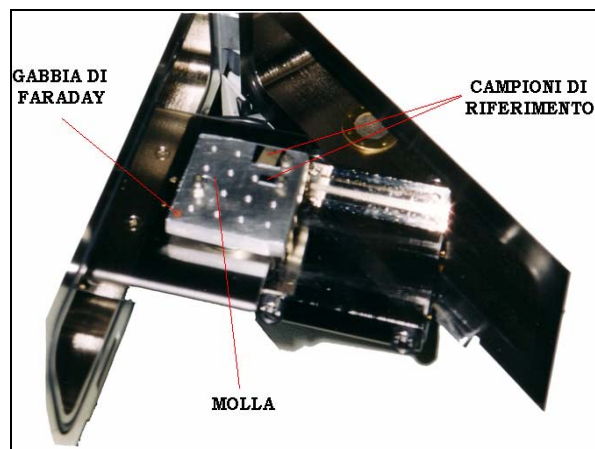
Il JSM-6500F dispone di un cannone di questo ultimo tipo capace di fornire costantemente ossido di zirconio alla superficie del catodo mediante riscaldamento a 1800K. In questo modo è possibile ottenere correnti di fascio più intense e stabili rispetto al cannone elettronico freddo. Il catodo è detto *emettitore*; l'elettrodo con il quale si applica il campo per l'estrazione degli elettroni è detto *elettrodo di estrazione*; l'elettrodo che provvede alla soppressione dei termoioni dall'emettitore è detto *elettrodo*



**Figura 2.3** – Sezione principale della colonna di ottica elettronica [6].

di soppressione; l'elettrodo che permette la regolazione dell'energia finale degli elettroni è detto *anodo*. La colonna ottica provvede a focalizzare il fascio, ad operare la deflessione necessaria per la scansione e, se necessario, ad interrompere il fascio stesso. Ciò viene ottenuto con lenti magnetiche, diaframmi, bobine di scansione e col cosiddetto *beam-blanker*. Il beam-blanker consente di interrompere il fascio nel caso in cui non si voglia che questo raggiunga la superficie del campione. Questo accade però senza spegnere effettivamente il fascio: tale operazione comporterebbe infatti il rapido raffreddamento del catodo (che si trova a 1800K) che causerebbe un possibile danneggiamento o comunque un'inevitabile attesa per la nuova messa a regime. E' necessario infine un sistema di vuoto, perché il cannone elettronico, la colonna ottica e la camera devono essere mantenuti a bassa pressione per permettere agli elettroni di spostarsi senza significative interazioni che non siano dovute al campo elettrico e magnetico. Nel caso del microscopio in dotazione al nostro laboratorio il vuoto arriva a  $10^{-4}$  Pa nello stage e  $10^{-7}$  Pa nel cannone elettronico. Il SEM presenta anche altre

componenti che risultano critiche per le operazioni del sistema. Tra queste distinguiamo la gabbia di Faraday, la valvola di isolamento e un rivelatore di elettroni. Sul porta campioni si trova la gabbia di Faraday che è una piccola cavità capace di raccogliere gli elettroni incidenti. Essa viene usata per effettuare la misura della corrente del fascio in modo da stabilire la corretta dose per l'esposizione del resist. Il porta campioni è collegato a massa mediante un cavo che passando dal picoamperometro ci fornisce il valore della corrente del fascio da usare per il calcolo della dose. In figura 2.4 è riportato uno schema del porta campioni realizzato presso il nostro Dipartimento, il campione è



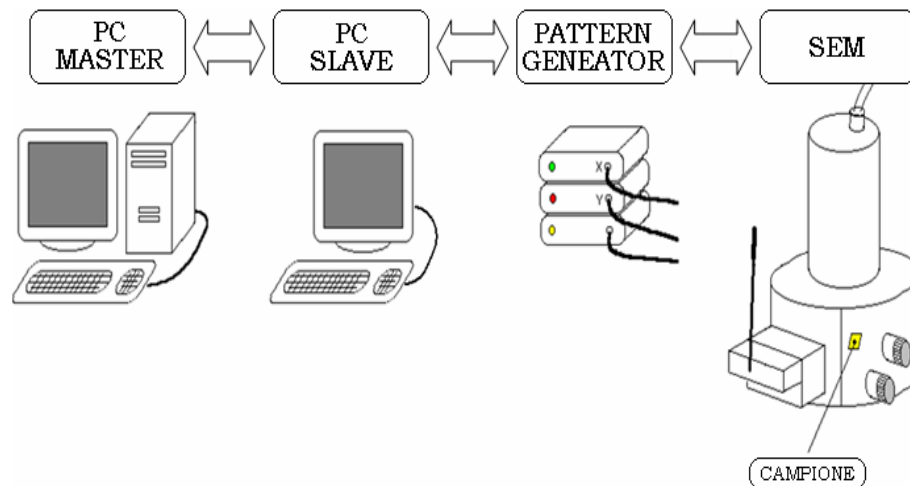
**Figura 2.4** – Porta campioni realizzato presso il Dipartimento [5].

fissato sul porta campioni mediante una molla metallica; sono presenti inoltre due campioni di riferimento che vengono utilizzati per la messa a fuoco del fascio. La valvola di isolamento serve per mantenere sotto vuoto l'area del cannone che è sempre tenuto acceso, la camera in cui è contenuto il campione può essere esposta all'aria per le necessarie operazioni di inserimento ed estrazione del campione. Il sistema deve anche rivelare gli elettroni necessari alla messa a fuoco, all'allineamento dei marker e alla calibrazione della deflessione; questo è possibile grazie ad un rivelatore di elettroni secondari che si trova appena sopra lo stage.

### **2.1.3 Organizzazione del sistema e-beam**

Tramite un CAD si realizza il layout del dispositivo che si vuole sviluppare e si salva in un file con un formato GDSII. Questo file verrà elaborato da un sistema di creazione e generazione delle maschere che presenta un'organizzazione di tipo Master-Slave (figura 2.5). Esso prevede l'utilizzo di due personal computer che ricoprono il ruolo

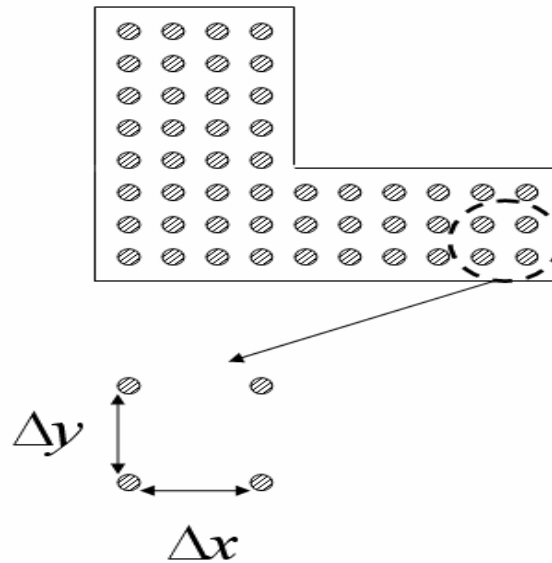
rispettivamente di master e di slave e che vengono collegati tra loro mediante una porta di comunicazione seriale. L'operatore interagisce con il master tramite un'interfaccia grafica sviluppata sotto ambiente Linux che gestisce i vari processi utente in time-sharing, cioè controllando un processo alla volta in maniera ciclica. Se il master fosse collegato direttamente al microscopio, il trasferimento dei dati potrebbe essere interrotto e, conseguentemente, il tempo di esposizione sul resist<sup>2</sup> risulterebbe non corretto. Per evitare questo, il master viene fatto dialogare con uno slave che legge i dati e li trasferisce in modalità real-time, cioè controllando il fascio del microscopio con una temporizzazione esatta, questo viene ottenuto facendo girare lo slave sotto un sistema operativo DOS a cui sono state disabilitate le interruzioni. Lo slave presenta un bus di



**Figura 2.5** – Struttura del sistema di litografia a fascio di elettroni.

uscita su 24 pin con i quali pilota i convertitori D/A a 16 bit, le schede di canale che selezionano il circuito di campionamento (S&H) opportuno, il beam blanker e il comando di scansione esterna del SEM (*external-scan*). Per schermare il sistema dai disturbi si ricorre ad una scheda di I/O che separa lo slave dalla rete di conversione D/A: questa rete, che viene alimentata a batterie e quindi che risulta elettricamente indipendente dal master, riceve le strutture da disegnare dallo slave sotto forma di numeri, controllando il SEM nella realizzazione del pattern sul campione. Ciascuna struttura disegnata con il CAD viene decomposta dal PG in una matrice di punti di coordinate (x, y) intervallati di un  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  (figura 2.6): il fascio di elettroni viene posizionato sequenzialmente su ciascun punto della matrice per un certo tempo di permanenza  $t_{dwell}$  determinato dal tipo di resist depositato. Il valore di  $\Delta x$  e  $\Delta y$  può essere

<sup>2</sup> Il resist utilizzato per risoluzioni medio-alte (fino a 10÷20nm) è il PoliMetilMetAcrilato (PMMA).



**Figura 2.6** - Scomposizione della geometria in passi del fascio.

impostato modificando l'ingrandimento (M) del microscopio secondo la tabella 2.1. Una volta regolata la corrente del fascio e impostati il tipo di ingrandimento e il tempo di

Ingrandimento	$\Delta x$	$\Delta y$
40X	26nm	21nm
400X	2,6nm	2,1nm

**Tabella 2.1** – Ingrandimenti utilizzati più frequentemente.

esposizione (T), possiamo determinare la dose di esposizione come il rapporto tra la carica e la superficie ( $C/m^2$ ); più precisamente la dose reale potrà essere ricavata nel modo seguente:

$$t_{\text{dwell}} = 0.8\mu s + T \cdot 68ns \quad (2.1)$$

$$Dose_{\text{vera}} = \frac{I_{\text{fascio}} \cdot t_{\text{dwell}}}{\Delta x \cdot \Delta y} \quad (2.2)$$

In realtà la (2.2) è una formula approssimata, che non tiene conto degli effetti di inter e intraprossimità. La conoscenza del valore di  $\Delta x$  e  $\Delta y$  permette anche di valutare, oltre alla dose reale, le massime dimensioni dell'area di scrittura. Nel sistema che abbiamo utilizzato sono impiegati convertitori D/A da 16 bit, quindi il numero di passi in x ed y è

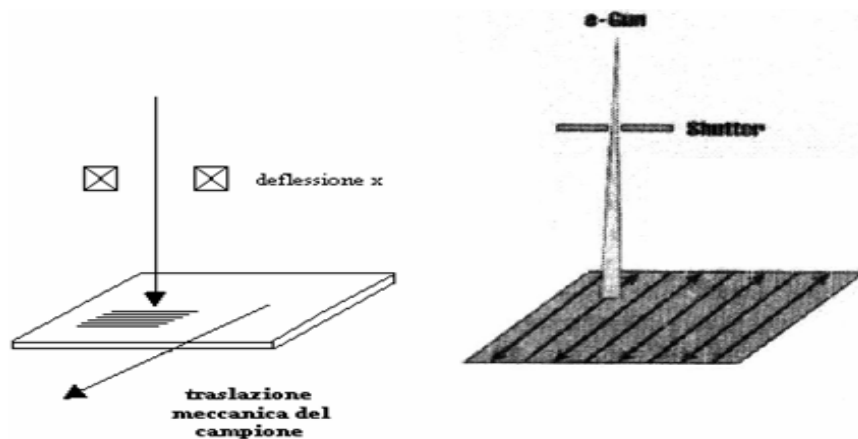
limitato a  $2^{16} = 65536$ : per la scrittura delle geometrie, si ha dunque a disposizione un reticolo di  $2^{16} \cdot 2^{16} = 65536 \cdot 65536$  punti. La dimensione dell'area di scrittura dipende dall'ingrandimento impostato, per  $M=400X$ , l'area di scrittura è di:

$$(2^{16} \cdot \Delta x) \cdot (2^{16} \cdot \Delta y) = (65536 \cdot 2,6nm) \cdot (65536 \cdot 2,1nm) = 170,4\mu m \cdot 137,6\mu m$$

Se si imposta  $M=40X$ , l'area di scrittura aumenta di un fattore cento, ma diminuisce la risoluzione, cioè aumenta la minima dimensione ottenibile per le nostre geometrie. La scelta dell'ingrandimento deriva quindi da un compromesso tra le dimensioni dell'area di scrittura e la minima dimensione ottenibile per le geometrie. Si osserva dunque, che con un buon ingrandimento, la risoluzione è molto alta, ma non è possibile disegnare grandi geometrie. D'altro canto, con un basso ingrandimento è possibile disegnare grandi strutture, ma la risoluzione risulta peggiore. L'area di impressionamento del resist viene in realtà ampliata da una serie di fenomeni di scattering subiti dagli elettroni primari per interazione con lo strato di resist e, soprattutto, con il substrato sottostante. Le dimensioni finali dello scavo dipendono anche dall'interazione del resist con la soluzione di sviluppo che rimuove le aree impressionate, nel caso di resist positivi, o quelle non impressionate, nel caso di resist negativi.

## **2.2 Strategie di scrittura nella litografia e-beam**

Per scandire il wafer esistono varie strategie. Si può utilizzare la tecnica *raster scan* (figura 2.7), ovvero scansione a pettine, dove la fetta viene mossa meccanicamente in



**Figura 2.7** – Modalità di scansione Raster scan.



direzione perpendicolare al piano, mentre il pennello elettronico viene deflesso solo o lungo  $x$ , o lungo  $y$ . Con questa tecnica si scandisce tutta la superficie del campione mantenendo il fascio spento là dove non vogliamo che il resist sia impressionato. Purtroppo questa tecnica, a conti fatti, risulta piuttosto lenta, si può quindi fare ricorso a tecniche più veloci, quali ad esempio, la *vector scan* (figura 2.8). Questa ultima consiste

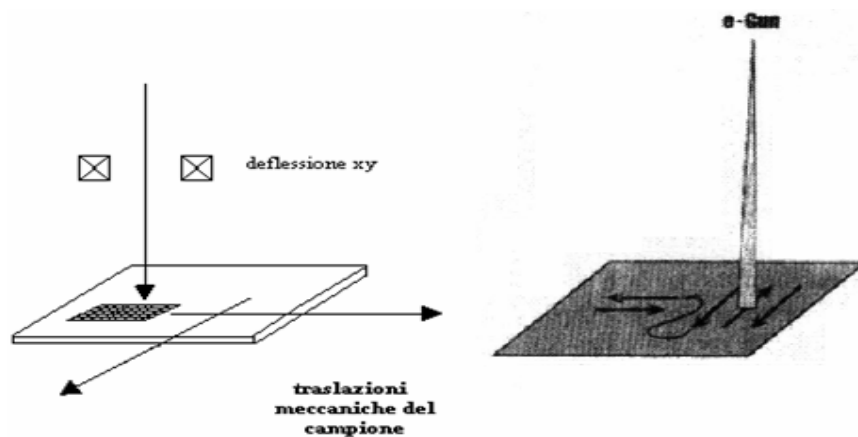


Figura 2.8 – Modalità di scansione Vector scan.

in una scansione vettoriale su un'area piccola, che coincide con quella occupata da un singolo integrato.

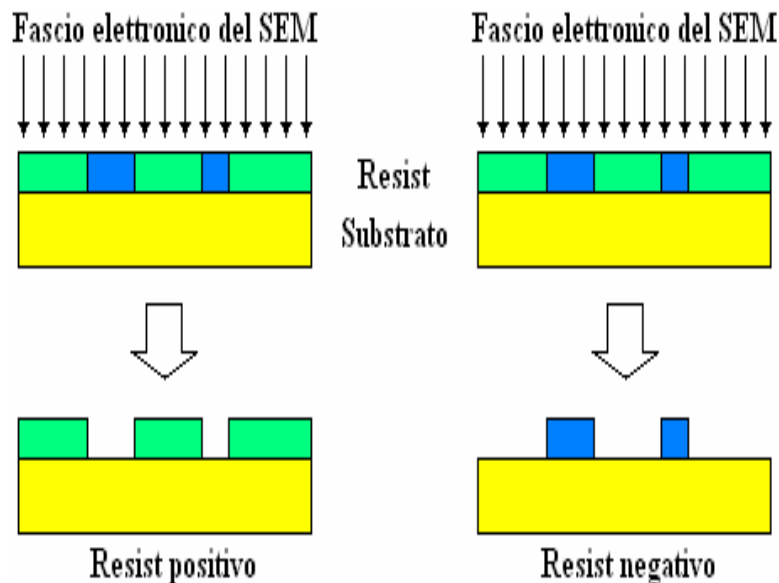
### **2.3 Resist per litografia a fascio di elettroni**

I resist per EBL sono materiali di natura polimerica: l'interazione degli elettroni con le catene del polimero modificano localmente le sue caratteristiche di solubilità. Nel caso di resist positivi, l'energia trasferita durante gli urti provoca una diminuzione del peso molecolare medio delle catene; le zone interessate dall'esposizione agli elettroni del fascio vengono successivamente rimosse nella fase di sviluppo. Nel caso di resist negativi l'interazione con gli elettroni determina un allungamento (cross-linking) delle catene del polimero causando un incremento della solubilità [3]: nella successiva fase di sviluppo le sole zone esposte al fascio possono resistere all'attacco del solvente (figura 2.9). La qualità di un resist per litografia a fascio di elettroni si misura essenzialmente da tre caratteristiche principali:

- *Risoluzione*: misura la capacità del resist di definire geometrie di dimensioni minime<sup>3</sup>.

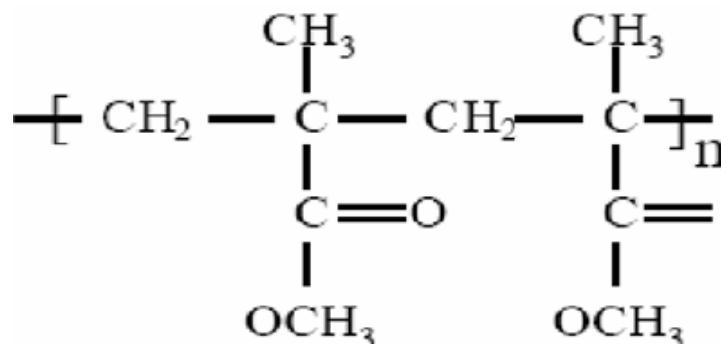
<sup>3</sup> Si dice che un resist ha una risoluzione molto elevata quando può definire dimensioni molto piccole.

- *Sensibilità*: è definita come la dose minima necessaria per una corretta esposizione del resist ( $C/m^2$ ).
- *Tecnica di deposizione*: i resist organici vengono tipicamente depositi per spinning da fase liquida mentre quelli inorganici vengono generalmente depositi mediante tecniche estremamente più lente, come l'evaporazione a cannone ionico, o l'ossidazione termica.



**Figura 2.9** – Comportamento del resist dopo la fase di sviluppo a seconda che sia di tipo positivo (a sinistra) o negativo (a destra).

Il PMMA, la cui struttura è illustrata in figura 2.10, presenta buone caratteristiche di risoluzione, sensibilità e gestibilità; è quindi un candidato perfetto per le nostre



**Figura 2.10** – Molecola del PMMA.

applicazioni. Questo tipo di resist ha inoltre il vantaggio di essere un resist positivo: nella maggior parte dei casi, infatti, la rimozione del resist è richiesta solo in piccole

zone della superficie, e queste situazioni vengono gestite in modo molto più efficiente utilizzando resist positivi. I resist impiegati sono PMMA con diversi pesi molecolari diluiti in Anisolo con una concentrazione del soluto pari a 1,5%. L'anisolo viene rimosso durante la cottura su hot-plane lasciando solo il PMMA. L'esposizione al fascio elettronico provoca la rottura della struttura polimerica del PMMA rendendolo attaccabile con sviluppi come Mibk:Ipa o Acqua:Ipa.

## **2.4 Problemi connessi alla litografia elettronica**

Quando il fascio del SEM incide sul resist, l'interazione tra gli elettroni del fascio con gli atomi del materiale possono modificare la dimensione dello spot scritto, che di conseguenza risulta diverso da quello ideale. Vediamo cosa può accadere:

- *Forward scattering*: gli elettroni diffondendo nel substrato subiscono gli urti con le particelle di resist: ciò produce delle deviazioni dalla linea prevista di incisione, impressionando una zona più ampia di quella desiderata.
- *Generazione di elettroni secondari*: nell'urto con le molecole del resist, gli elettroni primari, cioè quelli appartenenti al fascio, cedono una parte della loro energia, liberando gli elettroni secondari che producono una sovraesposizione del resist.
- *Back scattering*: quando gli elettroni primari penetrano attraverso il resist e arrivano al substrato possono "rimbalzare" retro-diffondendo e ritornando così nel resist anche a grande distanza dal raggio d'incidenza, provocando un ulteriore impressionamento del film di PMMA.
- *Effetto di prossimità*: a causa della presenza di forward e back scattering la dose di un singolo punto impressionato è fortemente dipendente dal contributo degli altri, ciò prende il nome di effetto di prossimità.

A causa dei fenomeni appena descritti la dose emessa dal SEM non è confinata nella geometria disegnata, ma si presentano delle variazioni della larghezza della linea dovute all'effetto di prossimità.

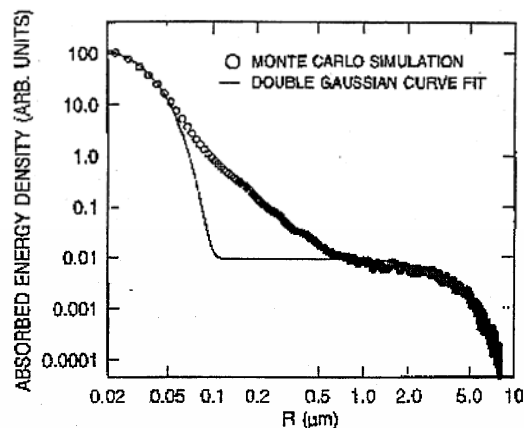
## **Bibliografia**

- [1] S. A. Rishton, H. Schmid, D. P. Kern, H. E. Luhn, T. H. P. Chang, G. A. Sai-Halasz, M.R. Wordeman, E. Ganin, and M. Polcari, "Lithography for ultrashort channel silicon field effect transistor circuits", J. Vac. Sci. Technol. B6 (1), 140-145, (1988).
- [2] P. Rai-Choudhury, Editor, "Handbook of microlithography, Micromachining, and Microfabrication. Vol. 1, Microlithography, Chap. 2", (1998) A.
- [3] A. Diligenti, A. Nannini, "Materiali, Tecnologie e Dispositivi per la Microelettronica", Vol I, Processi tecnologici, Edizione SEU, Pisa.
- [4] G. Pennelli, F. D'Angelo, M. Piotto, B. Pellegrini, "A low cost high resolution pattern generator for electron beam lithography", review of scientific instruments, num.3, vol. 74, pp. 3579-3582, 2003.
- [5] M. Lorenzi, "Studio di processi per litografia a fascio elettronico", Tesi di laurea A.A. 2003/2004, Università di Pisa.
- [6] JEOL 6500F Manuale di riferimento.

## Capitolo 3

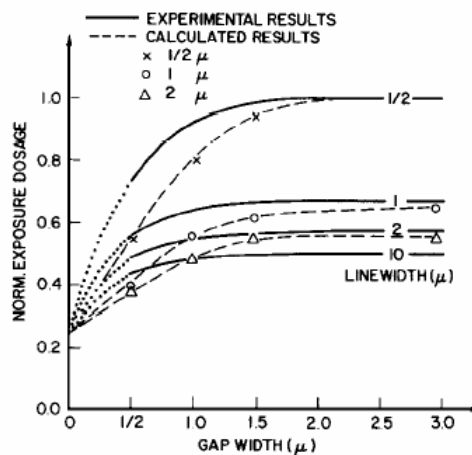
### L'EFFETTO DI PROSSIMITA'

L'effetto di prossimità è stato studiato per la prima volta alla fine degli anni sessanta da Chang e Stewart (1969). Questi scienziati notarono che questo fenomeno si presenta quando si lavora con dimensioni inferiori al micrometro. Nel loro studio Chang e Stewart trovarono, per esempio, che l'ampiezza delle linee dipende dalla densità di accoppiamento e che questo effetto può essere ridotto utilizzando un fascio ad alta energia. Nel 1975 Chang [1] capì che l'effetto di prossimità era dovuto agli elettroni soggetti a back scattering, i quali introducono un'esposizione lontano dal punto di incidenza. Per capire, inoltre, come effettivamente fosse impressionato il resist, propose un modello che prevedeva che l'energia depositata dal fascio fosse composta da due distribuzioni gaussiane, indipendenti dalla profondità di penetrazione. Chang suggerì anche di modellare lo scattering degli elettroni tramite la convoluzione della distribuzione di dosaggio incidente con una funzione di prossimità. Questa funzione descrive la distribuzione dell'esposizione ricevuta ad una certa profondità, quando il resist è colpito da un fascio incidente e puntiforme. Tale funzione può essere scomposta in due gaussiane: una per il forward scattering e l'altra per il back scattering. In figura 3.1 è riportato il grafico della densità di energia assorbita in funzione della profondità a seconda che si consideri il *modello a due gaussiane* o che si sia ricorsi al metodo di simulazione *Monte Carlo*. Per ridurre il degrado nel pattern, molte tecniche di



**Figura 3.1** – Andamento della densità di energia assorbita in funzione della profondità [1].

correzione modificano il dosaggio incidente. La figura 3.2 mostra i risultati sperimentali della variazione dell'ampiezza di linea e della densità del pattern. Si può vedere che l'importanza dell'effetto di prossimità aumenta con la diminuzione dell'ampiezza di linea e del gap. In generale, per ampiezze di linea e di gap maggiori di  $2\mu\text{m}$ , la variazione del dosaggio è relativamente piccola mentre per valori minori o uguali al micrometro, la variazione del dosaggio è significativa. Quindi, negli ultimi venti anni sono state sviluppate numerose tecniche di correzione che si propongono di trovare un compromesso fra accuratezza ed efficienza computazionale. Gli algoritmi di correzione



**Figura 3.2** – Risultati sperimentali della variazione dell'ampiezza di linea e della densità del pattern [1].

più diffusi controllano la geometria della struttura rimanente nel resist alterando la densità degli elettroni incidenti e/o le dimensioni del pattern. Tuttavia, con il diminuire delle dimensioni, sono necessari algoritmi sempre più sofisticati per raggiungere la risoluzione richiesta.

### **3.1 Il principio di reciprocità e il modello di Chang**

Quando il fascio incide sulla superficie del wafer in un punto  $Q$ , introduce una zona di espansione circolare e simmetrica intorno al punto di incidenza, la cui distribuzione di intensità diminuisce con l'incremento della distanza radiale (figura 3.3a). L'intensità di esposizione  $E_1$  ricevuta in un punto  $P$  che si trova alla distanza radiale  $r_1$  dal punto  $Q$ , è data da:

$$E_1 = F(r_1) \quad (3.1)$$

dove  $F(r)$  è la funzione che descrive la distribuzione di intensità di esposizione ( $EID$ ). Se il fascio è spostato in modo da incidere nel punto  $P$  (figura 3.3b), la corrispondente intensità di esposizione  $E_2$ , ricevuta dal punto  $Q$ , sarà:

$$E_2 = F(r_2) \quad (3.2)$$

e quindi

$$E_1 = E_2 \quad (3.3)$$

La (3.3) è alla base del *principio di reciprocità* [1], secondo il quale l'esposizione ricevuta nel punto  $P$  da un fascio incidente in  $Q$  è uguale all'esposizione ricevuta in  $Q$  da un fascio incidente in  $P$ . La (3.3) è verificata nel caso in cui i fasci incidenti in  $P$  e in  $Q$  sono uguali. Questa condizione è generalmente valida perché i fasci di elettroni sono generati dal medesimo cannone elettronico, il quale viene solo deflesso per colpire punti differenti. In realtà bisogna essere certi che la corrente del fascio sia stabile nel tempo

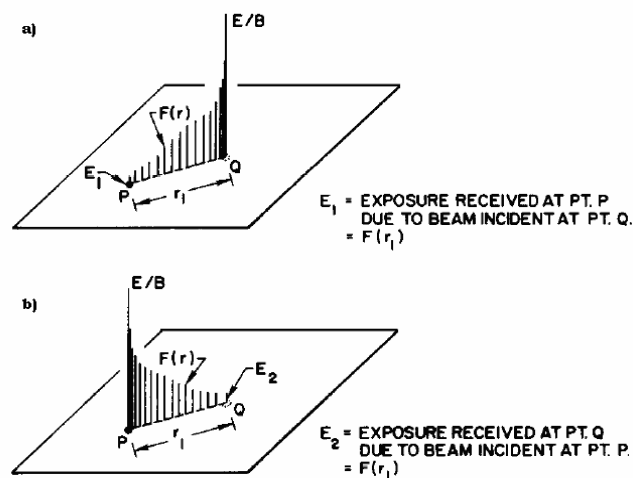


Figura 3.3

durante tutta l'esposizione del wafer, in caso contrario le due intensità saranno diverse e quindi ogni punto impressionato dal fascio presenterà una funzione EID differente. I punti esposti sono moltissimi, quindi per sapere l'intensità di esposizione ricevuta in  $P$  dovremo considerare la sommatoria di tutte le funzioni che la influenzano. Nel caso in cui il pennello di elettroni incida nei punti  $Q_1, Q_2, Q_3$  (figura 3.4), l'intensità di

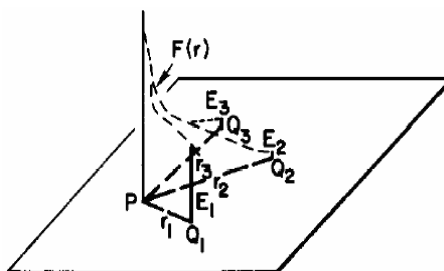


Figura 3.4

esposizione ricevuta in  $P$  sarà data dalla somma delle corrispondenti intensità ricevute in  $Q_1, Q_2, Q_3$ :

$$E_p = \sum_{k=1}^n F(r_k) \quad (3.4)$$

Se il fascio è uniformemente distribuito su una certa area  $A$  (figura 3.5), l'esposizione

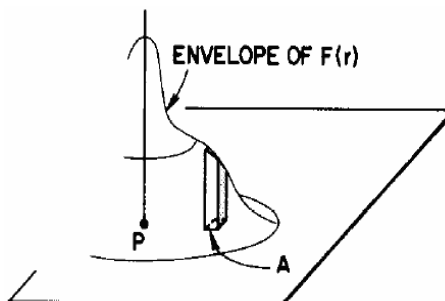


Figura 3.5

ricevuta in  $P$  può essere ottenuta facendo l'integrale di  $F(r)$  su  $A$ . Quindi, l'esposizione



$$E_p = \int_A F(r) \cdot dA \quad (3.5)$$

nel punto  $P$  è data dal valore sottostante la curva EID (figura 3.5). Inoltre, quando sono scandite più aree, tale esposizione è ottenuta sommando i volumi che si trovano sotto la

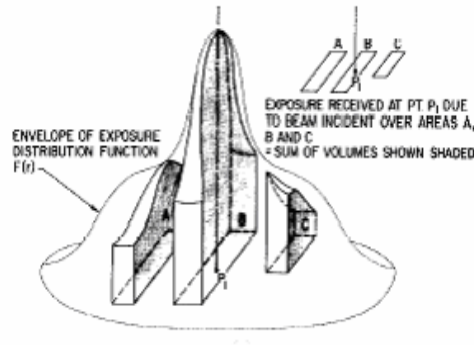


Figura 3.6

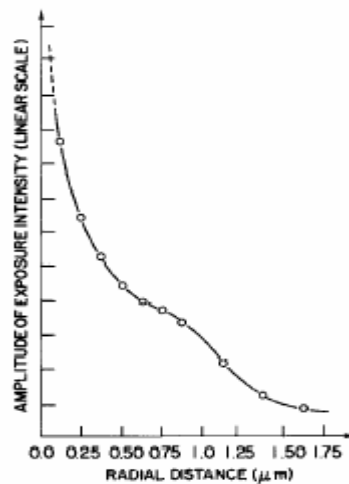
curva EID (figura 3.6). In conclusione, per calcolare l'esposizione ricevuta da ogni punto  $P$  si sposta l'origine della curva EID nel punto dove bisogna determinare l'esposizione e si calcola l'intensità di esposizione ricevuta nel punto  $P$ :

$$E_p = \sum \int F(r) \cdot dA \quad (3.6)$$

La (3.6) è il valore sottostante la curva EID. Nel caso in cui si esponga una superficie molto grande, ad esempio un pad, e se le sue dimensioni superano quelle del range degli elettroni di back scattering, si avranno tre diverse esposizioni:

- Nel centro  $E_1 = \text{Volume totale sotto la curva EID}$ ;
- Ai bordi  $E_2 = \frac{E_1}{2}$ ;
- Agli angoli  $E_3 = \frac{E_1}{4}$ .

Da quanto detto si ricava quindi che l'intensità di esposizione del pad non è uniforme: infatti, il centro riceve una esposizione doppia rispetto a quella dei bordi e quadrupla rispetto a quella degli angoli. Basandosi sul principio di reciprocità, Chang [1] riuscì a sviluppare quindi un modello per calcolare l'intensità di esposizione ricevuta in ogni punto del pattern utilizzando la curva relativa alla distribuzione di esposizione (*curva EID*). La curva EID può essere ricavata in due modi: analiticamente o sperimentalmente. In figura 3.7 è riportata la distribuzione dell'intensità di esposizione per un fascio a



**Figura 3.7** - Distribuzione dell'intensità di esposizione a 25KV per un fascio di diametro  $0.2\mu\text{m}$  incidente su un substrato di PMMA dello spessore di  $600\text{nm}$  [1].

25KV del diametro di  $0.2\mu\text{m}$  incidente su un substrato di PMMA dello spessore di  $600\text{nm}$ .

### **3.2 Funzione di prossimità**

L'effetto di prossimità è dovuto a diversi fenomeni fisici: lo scattering degli elettroni nel resist e nel substrato, l'interazione degli elettroni con le molecole nel resist e l'influenza della soluzione di sviluppo sul resist alterato. Tutti questi fenomeni sono difficili da interpretare e da analizzare, sia teoricamente che sperimentalmente. Infatti, la loro misura, che avviene tramite la determinazione della forma matematica della funzione di prossimità, non è facile; l'unica cosa possibile sarà quella di ricavare una funzione empirica dai risultati ottenuti sperimentalmente [2]. La forma generale di tale funzione è suggerita dal calcolo dello scattering degli elettroni: potremo perciò distinguere due

componenti, una dovuta al forward scattering e l'altra al back scattering, e approssimare ciascuna delle distribuzioni ad esse relative con una gaussiana. La distribuzione della funzione di prossimità potrà allora essere approssimata dalla somma di due funzioni empiriche  $g(r)$ : la prima, di ampiezza caratteristica  $\beta_f$ , che descriverà l'effetto dovuto agli elettroni di forward scattering, mentre la seconda, di ampiezza caratteristica  $\beta_b$ , che descriverà l'effetto dovuto agli elettroni di back scattering. Quindi, la funzione di prossimità sarà così espressa:

$$f_p(r) = g(r, \beta_f) + c_b \cdot g(r, \beta_b) \quad (3.7)$$

dove  $c_b$  è il fattore di allargamento per la distribuzione di back scattering. Il valore di  $c_b$  può essere ottenuto dalla definizione di una quantità  $\eta$  che rappresenta il rapporto fra l'effetto degli elettroni di back scattering e quello dovuto agli elettroni di forward scattering:

$$\eta = c_b \cdot \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} g(r, \beta_b) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} g(r, \beta_f) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta} \quad (3.8)$$

$c_b$  dipende da  $\eta$ , che a sua volta è funzione della composizione del resist e del substrato. Se  $g(r)$  è di tipo gaussiano, si ottiene che:

$$c_b = \eta \cdot \frac{\beta_f^2}{\beta_b^2} \quad (3.9)$$

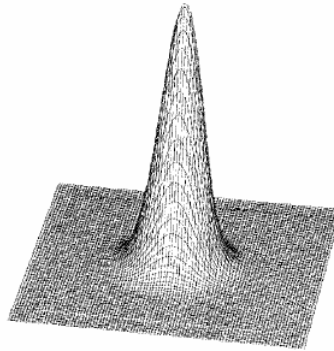
I valori di  $\eta$ , di  $\beta_b$  e di  $\beta_f$  possono essere ottenuti sperimentalmente o analiticamente; di solito dopo alcune back-annotation si ottiene un set di parametri universali, cioè che dipendono dal sistema resist-substrato e dall'energia del fascio, ma non dal pattern.

### **3.3 Distribuzione di intensità di esposizione**

La distribuzione di intensità di esposizione [11] può essere valutata analiticamente o sperimentalmente. Nel secondo caso la curva EID può essere approssimata dalla somma di due distribuzioni gaussiane:

$$f(r) = \frac{1}{\pi \cdot \beta_f^2 \cdot (1 + \eta)} \cdot \left[ \exp\left(\frac{r^2}{\beta_f^2}\right) + \eta \cdot \frac{\beta_f^2}{\beta_b^2} \cdot \exp\left(\frac{r^2}{\beta_b^2}\right) \right] \quad (3.10)$$

dove  $\eta$  è il rapporto dell'energia totale tra gli elettroni soggetti a back scattering e quelli soggetti a forward scattering,  $\beta_f$  e  $\beta_b$  sono le ampiezze delle distribuzioni gaussiane di forward e di back scattering e  $r$  è la distanza radiale dal centro del punto. I parametri  $\beta_f$ ,  $\beta_b$  e  $\eta$  variano con l'energia, mentre  $\beta_b$  e  $\eta$  variano anche con il materiale del substrato. Variando opportunamente questi tre parametri è possibile correggere l'effetto di prossimità in fase di scrittura. Un grafico tridimensionale della curva EID è riportato in figura 3.8 da cui è possibile osservare che per un fascio a 25KV, la zona di



**Figura 3.8** – Grafico tridimensionale della curva EID ottenuto con un fascio a 25KV [11].

esposizione dovuta agli elettroni di back scattering ha un raggio di circa  $2\div 3\mu\text{m}$ . Questa distribuzione varia con la tensione del fascio, con il resist, con i materiali del substrato ed, infine, con la tecnica di sviluppo. Il modello della doppia gaussiana non descrive adeguatamente la distribuzione di energia nel resist se si scende al di sotto dei 100nm; in questo caso dovremo considerare una terza gaussiana (modello tri-gaussiano, [10]) per

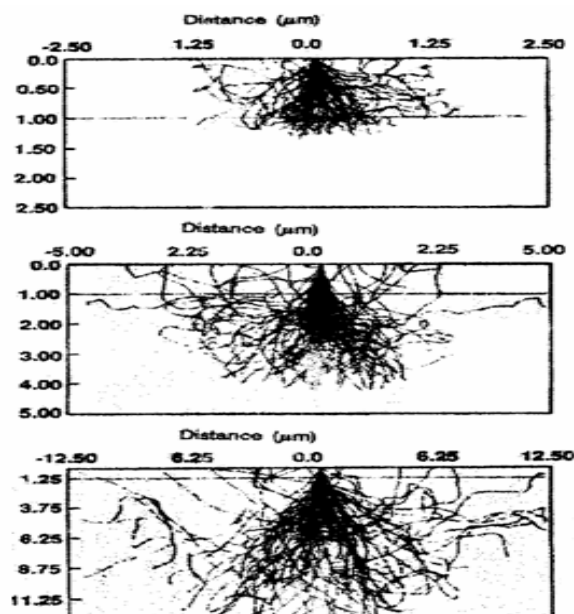
aumentare la flessibilità del modello e rispecchiare in modo migliore la realtà. Secondo questo ultimo modello, la distribuzione di energia nel resist è data da:

$$f(r) = \frac{1}{\pi \cdot \beta_f^2 \cdot (1 + \eta + \eta')} \cdot \left[ \exp\left(-\frac{r^2}{\beta_f^2}\right) + \frac{\eta \cdot \beta_f^2}{\beta_b^2} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\beta_b^2}\right) + \frac{\eta' \cdot \beta_f^2}{\beta_b^2} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\gamma^2}\right) \right] \quad (3.11)$$

Confrontando la (3.10) con la (3.11) si nota che i primi due termini sono identici; il terzo termine invece che compare solo nella (3.11) tiene di conto dell'esposizione aggiuntiva dovuta ad esempio agli elettroni che hanno una traiettoria con angolo molto elevato, agli elettroni secondari ad alta energia o agli elettroni primari che presentano larghe code. Il parametro  $\eta'$  fornisce il rapporto tra l'esposizione aggiuntiva ed il forward scattering.

### **3.4 Fenomeni fisici alla base dell'effetto di prossimità**

Durante l'esposizione, a causa dell'impatto tra gli elettroni appartenenti al fascio del SEM e gli atomi del resist e del substrato, possiamo distinguere due fenomeni detti rispettivamente forward e back scattering [12,13]. In figura 3.9 è riportata la simulazione



**Figura 3.9** - Simulazione di possibili traiettorie fatte dagli elettroni del fascio.

di possibili traiettorie fatte dagli elettroni del fascio. La maggior parte degli elettroni, a

causa del forward scattering, sono deviati con angoli inferiori a  $90^\circ$  dalla direzione originaria, questo causa un allargamento della zona sviluppata. Alcuni elettroni che arrivano nel substrato sono soggetti ad eventi di scattering con angoli maggiori di  $180^\circ$ , tali eventi sono detti di back scattering (figura 3.10). Quando gli elettroni, attraversando

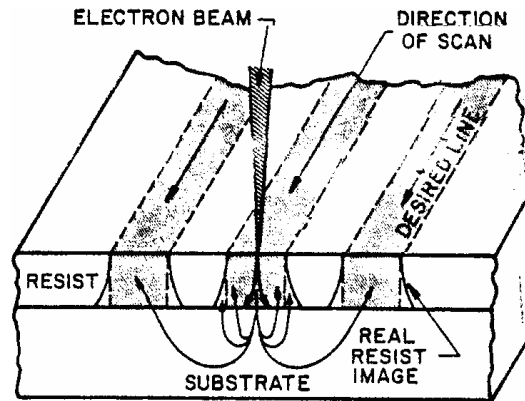


Figura 3.10

il resist ritornano in superficie, causano, come nel caso precedente, un'ulteriore esposizione di questo. Da quanto detto si deduce che il pattern riceverà una dose di elettroni superiore a quella voluta e che quindi l'immagine sviluppata sarà più ampia; questo causerà una limitazione della minima ampiezza di linea ottenibile. L'entità della penetrazione del fascio nel substrato dipende sia dalla sua energia che dal tipo di substrato stesso. Il numero di elettroni sottoposti a back scattering non dipende dall'energia del fascio ma dal tipo di substrato, ad esempio nei materiali con basso numero atomico, il back scattering risulta limitato. La relazione tra gli elettroni che sono soggetti a scattering e l'energia che depositano nel resist può essere rappresentata da una doppia gaussiana. In figura 3.11 sono riportati gli andamenti per il forward scattering e il

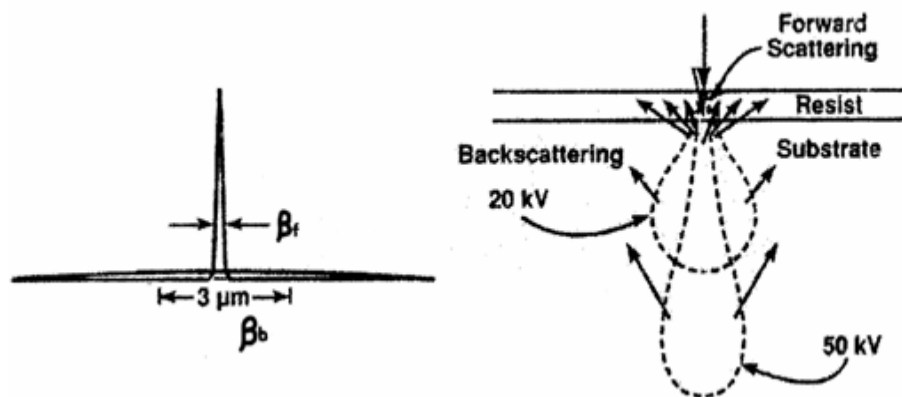


Figura 3.11

back scattering nel caso in cui si considerino due energie diverse: 20KV e 50KV; dalla medesima figura si nota anche che il  $\beta_f$  presenta un valore minore del  $\beta_b$ .

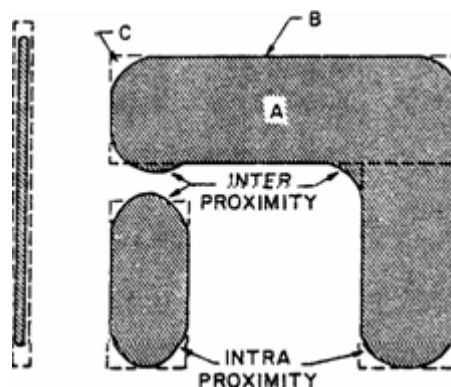
### **3.5 Effetti di inter e intra prossimità**

Nella fabbricazione di pattern complessi il resist presenterà un'esposizione non uniforme, questo è dovuto principalmente a due effetti:

- effetto di interprossimità: riguarda le variazioni degli elementi del pattern;
- effetto di intraprossimità: si riferisce alle variazioni all'interno di un particolare elemento del pattern.

#### **3.5.1 L'Effetto di interprossimità**

Lo scattering degli elettroni tra geometrie adiacenti contribuisce all'effetto di prossimità. Nel caso di alte energie del fascio possono verificarsi interazioni tra gli elettroni retrodiffusi e le zone limitrofe esposte; l'alterazione delle geometrie che ne deriva prende il nome di effetto di interprossimità [13] (figura 3.12). Inoltre, essendo questo



**Figura 3.12** – Effetti di inter/intra prossimità [13].

fenomeno direttamente dipendente dal numero di strutture vicine, un aumento di densità del circuito comporterà un incremento dell'effetto. La non uniformità nell'esposizione varia in parte con le geometrie ed in parte con la distribuzione degli elementi adiacenti, perciò in generale una caratteristica più piccola riceverà meno esposizione di una più grande, ed un elemento isolato riceverà meno esposizione di uno che si trova in un'area densa. In conclusione le zone più dense saranno sovrasviluppate mentre quelle meno

dense sottosviluppate. Se non si tiene conto di tale fenomeno si rischiano cortocircuiti tra elementi non voluti dal progettista.

### **3.5.2 L'effetto di intraprossimità**

L'effetto di intraprossimità [13] è determinato dalla geometria e dalla dimensione dei singoli elementi del pattern, questo causa un'esposizione non uniforme all'interno di un elemento (figura 3.12). Come già accennato nel paragrafo 3.1, un quadrato isolato ed uniformemente esposto ad un fascio di elettroni presenta un'energia dissipata al suo interno che varia con la posizione: il centro riceve una esposizione doppia rispetto a quella dei bordi e quadrupla rispetto a quella degli angoli. Possiamo concludere quindi che se abbiamo una corretta esposizione al centro del quadrato gli angoli non saranno sviluppati completamente e perciò risulteranno arrotondati. Inoltre gli elementi più piccoli risultano meno esposti di quelli più grandi perché risentono meno dell'influenza del back scattering. Nel caso in cui tutte le geometrie sono esposte allo stesso modo, in base a come viene regolato lo sviluppo, possiamo riscontrare effetti differenti:

- se lo sviluppo è regolato in base alle geometrie più larghe, quelle più piccole si svilupperanno meno rispetto alle altre;
- se lo sviluppo è regolato in base alle geometrie più piccole, quelle più larghe risulteranno sovrasviluppate e quindi avranno dimensioni più grandi del previsto.

## **3.6 Metodi di correzione dell'effetto di prossimità**

L'effetto di prossimità può essere corretto nel caso in cui sia i pixel esposti che quelli non esposti siano descritti rispettivamente da una diversa distribuzione di intensità di energia assorbita. Trovare una distribuzione di intensità di carica che permetta di ottenere quanto detto rappresenta il problema fondamentale della correzione dell'effetto di prossimità. Per fare questo si deve cercare una funzione matematica che garantisca tempi di calcolo e memorizzazione contenuti, ma che permetta la correzione del maggiore numero possibile di dati [2]. Una tecnica di correzione deve rispettare le seguenti condizioni:

- deve esistere un'unica soluzione per una data funzione di prossimità e per un particolare pattern, questo permette di identificare le cause per cui compare questo effetto;



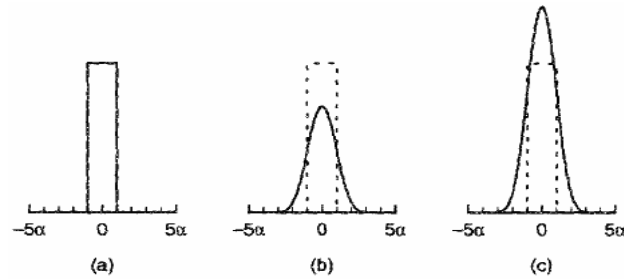
- poiché può accadere di lavorare con grandi pattern è necessario che la tecnica sia veloce in modo di operare su grandi quantità di dati.

Per minimizzare l'effetto di prossimità si ricorre in genere operando dei cambiamenti nell'esposizione di ogni geometria o modificando le dimensioni delle geometrie [13]. Nel caso in cui un pattern presenti densità ed ampiezza di linee uniformi, è possibile intervenire regolando la dose totale fino a quando le varie caratteristiche non raggiungono la corretta dimensione. L'impiego, inoltre, di un resist con un contrasto maggiore contribuisce a minimizzare le variazioni di ampiezza delle linee. Si possono utilizzare anche dei resist multilivello in cui lo strato superiore, sottile, riduce il forward scattering mentre quello inferiore, più spesso, assorbe gli elettroni di back scattering. In questo modo è possibile ridurre l'effetto di prossimità a scapito però di una maggiore complessità del sistema. Un altro metodo di intervento è quello di utilizzare fasci con tensioni elevate (50KV o oltre), così facendo si riduce il forward scattering anche se può aumentare il back scattering. E' possibile agire intervenendo anche in modo opposto, cioè utilizzando fasci con tensioni molto basse. In questo modo sono pochi gli elettroni che raggiungono il substrato, quindi lo spessore del resist deve essere minore della dimensione della minima caratteristica per ottenere l'esposizione di tutto il film. Infine, per limitare il numero degli elettroni soggetti a back scattering, sotto il resist si può utilizzare uno strato con alto numero atomico che assorba gli elettroni.

### **3.7 Correzione del Forward Scattering**

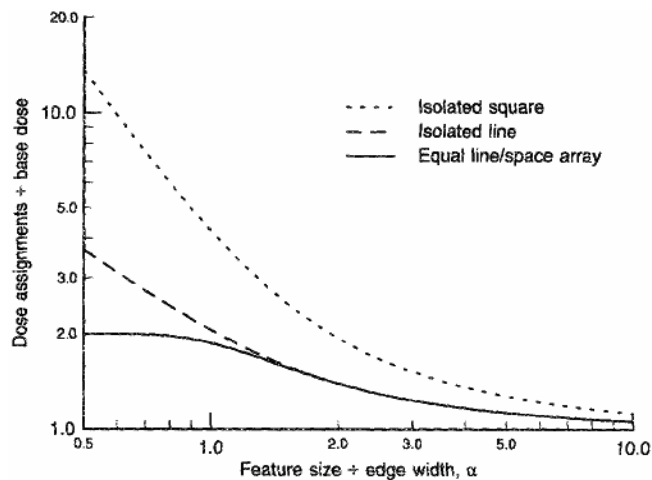
Quando il fascio passa attraverso lo strato di resist e giunge all'interfaccia con il substrato, l'interazione con gli atomi del resist causa un allargamento della zona esposta. In un resist che presenta uno spessore minore di  $1\mu\text{m}$  gli eventi di scattering spostano un elettrone con energia pari a 50KeV ad una distanza inferiore ai 100nm. L'ampiezza del fascio che raggiunge il substrato è determinata dal suo valore iniziale e dallo scattering. Questa distribuzione è di tipo gaussiano, nella forma  $\exp(-r^2 / \alpha^2)$  ed è caratterizzata dal parametro  $\alpha$  che ne determina l'ampiezza. Per piccole geometrie, le dosi sono diffuse al di fuori dei contorni a causa del forward scattering (figura 3.13b). Per ottenere le corrette dimensioni delle caratteristiche bisogna incrementare la dose incidente (figura 3.13c). Tuttavia, l'aumento non è determinato solo dall'ampiezza del fascio e dallo

scattering che questo subisce nell'attraversare il resist, ma anche dal resist stesso. Quindi oltre a regolare il valore di  $\alpha$  potremo effettuare un incremento dell'esposizione.



**Figura 3.13** – a) Dose incidente. b) Esposizione dovuta al forward scattering. c) Esposizione corretta.

La figura 3.14 mostra l'aumento di dose richiesto per un quadrato isolato, per un isolato ed infinitamente lunga e per un array di linee e spazi uguali.



**Figura 3.14**

### **3.8 Correzione del Back scattering**

Gli elettroni soggetti a back scattering possono essere rappresentati da una o più distribuzioni di tipo gaussiano. Nel caso in cui sia sufficiente una sola gaussiana, ad esempio utilizzando un fascio a 50KV su un substrato di silicio, la distribuzione è caratterizzata dal parametro  $\beta$  che rappresenta il range di energia depositata dal backscattering. Si divide il pattern in geometrie molto più piccole del range di back scattering e si calcolano le dosi individuali considerando le caratteristiche vicine. Nel

caso in cui sia possibile attribuire ad una geometria una dose uniforme, l'esposizione totale al centro della stessa può essere ottenuta integrando  $F(r)$  su tutti i valori del vettore  $r$ , questo corrisponde a moltiplicare la dose incidente per  $(1 + \eta)$ .

### **3.9 Le tecniche di correzione**

Le tecniche di correzione più conosciute dell'effetto di prossimità sono:

- *DOSE MODULATION* [8]: questa tecnica consiste nel suddividere il circuito in rettangoli, ad ognuno dei quali è poi assegnata una dose che dipende dalle dimensioni delle geometrie: per geometrie grandi si utilizza una dose base, mentre per geometrie piccole e/o isolate una dose maggiore in modo da compensare lo scarso contributo del back scattering. Pur essendo una tecnica valida, la modulazione della dose risulta costosa dal punto di vista computazionale.
- *GHOST* [5]: questo metodo consiste semplicemente in due esposizioni successive. La prima viene fatta con un fascio defocalizzato di elettroni per scrivere sulle aree scure della maschera, questo consente di limitare il profilo della distribuzione di back scattering; mentre la seconda corrisponde ad una normale esposizione. Rispetto alla *DOSE MODULATION* il metodo *GHOST* non richiede calcoli aggiuntivi; inoltre, può essere applicato a qualsiasi tipo di macchina a scansione elettronica, indipendentemente dalla geometria del fascio o dalla tecnica di scansione. Questa tecnica però presenta la necessità di due esposizioni, di un maggiore tempo di scrittura ed un minor contrasto del resist nella minima risoluzione, poiché il forward scattering non è corretto opportunamente.
- *SHAPE MODIFICATION*: questa tecnica rispetto al metodo *GHOST* presenta dei vantaggi perchè permette la correzione senza un'esposizione aggiuntiva e senza degradazioni nel contrasto dell'immagine. Tuttavia, non può correggere contemporaneamente pattern piccoli ed isolati, pattern densi e pattern larghi (dal momento che la dose di correzione è unica).
- *SOFTWARE*: queste tecniche di correzione presentano limiti in termini di accuratezza, di velocità e di capacità di lavorare con grandi volumi di dati, perciò vengono utilizzate solo per piccole geometrie. I problemi citati, infatti, non

permettono in genere modifiche in tempo reale e quindi non è possibile pilotare correttamente il fascio del SEM per grandi strutture. La correzione di tipo software è applicabile a tutti i processi di lavorazione essendo indipendente dal sistema EBL a disposizione, inoltre non ci sono limiti nella geometria o nel numero delle varie forme.

- *PATTERN BIASING* [6]: questa tecnica è caratterizzata dal fatto che oltre all'usuale scrittura e-beam, prevede un'esposizione di polarizzazione aggiuntiva, variabile tra 0.2 e  $0.5Q$ , dove  $Q$  è il dosaggio di scrittura essenziale, in quanto riduce la variazione indesiderata del pattern dovuta all'effetto di prossimità. Le tecniche di cui sopra sono efficaci per pattern di circa mezzo  $\mu\text{m}$ , ma sono insufficienti per tracciati di dimensioni inferiori. Questo problema è risolto dal pattern biasing che rende possibile la formazione di pattern di un quarto di  $\mu\text{m}$ .

Le tecniche citate qui di seguito sono protese verso un miglioramento in termini di risoluzione e di velocità:

- *REPRESENTATIVE FIGURE METHOD* [3, 4]: permette, se applicata alla *DOSE MODULATION*, di ridurre il tempo di calcolo.
- *PYRAMID* [9]: è un metodo di correzione di tipo gerarchico. Tale tecnica modifica la geometria del pattern per compensare l'effetto di prossimità, ed impiega una singola dose per l'intero circuito.
- *PADPEC (Pattern Area Density Proximity Effect Correction)* [7]: questa tecnica di correzione valuta la dose ottima avvalendosi di un algoritmo e di una mappa relativa alla densità di area del pattern, in modo da aumentare la velocità dei processi di correzione.

Quelle che sono state citate sono solo alcune delle tecniche più note per la correzione dell'effetto di prossimità, per ulteriori informazioni e maggiori approfondimenti si può fare riferimento al lavoro di tesi riportato in [14].

## **Bibliografia**

- [1] T. H. P. Chang, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 12, No. 6, Nov./Dic. 1975
- [2] M. Parikh, J. Appl. Phys. 50 (6), Giugno 1979
- [3] T. Abe, S. Yamasaki, R. Yoshikawa e T. Takigawa, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (6), Nov./ Dic. 1991
- [4] T. Nakasugi e al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, Pt. 1, No. 12 B, 1995
- [5] G. Owen e P. Rissman, J. Appl. Phys. 54 (6), Giu. 1983
- [6] E. Nishimura e al., J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1), Gen./Feb. 1986
- [7] F. Murai e al., J. Vac. Sci. Technol. B 10 (6), Nov./Dic. 1992
- [8] M. G. R. Thomson, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (6), Nov./Dic. 1993
- [9] Soo-Young e al., J. Vac. Sci. Technol. B 9 (6), Nov./Dic. 1991
- [10] S. J. Wind e al., J. Vac. Sci. Technol. B 7 (6), Nov./Dic. 1989
- [11] Silicon Processing for the VLSI ERA Vol. 1-Process Technology, S. Wolf e R. N. Tauber, Lattice Press
- [12] Introduction to Electron Beam Lithography, Henderson
- [13] M. A. McCord e M. J. Rooks, Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication, P. Rai-Choudhury Editore
- [14] M. Feron, "Metodi di correzione dell'effetto di prossimità a fascio elettronico", Tesi di laurea A.A. 2002/2003, Università di Pisa.

## Capitolo 4

### ATTACCO ELETTROCHIMICO

La rimozione selettiva di una ben definita quantità di silicio da un substrato cristallino è possibile mediante un opportuno attacco chimico. Gli attacchi possono essere caratterizzati considerando l'anisotropia, la quale è definita utilizzando la seguente relazione:

$$A = 1 - \frac{v_0}{v_v} \quad (4.1)$$

dove  $v_0$  è la velocità di attacco del silicio in direzione parallela alla superficie del wafer e  $v_v$  quella in direzione perpendicolare. La scelta del tipo di attacco è un parametro molto importante per la definizione delle geometrie delle strutture da realizzare. I principali attacchi del silicio possono essere distinti in:

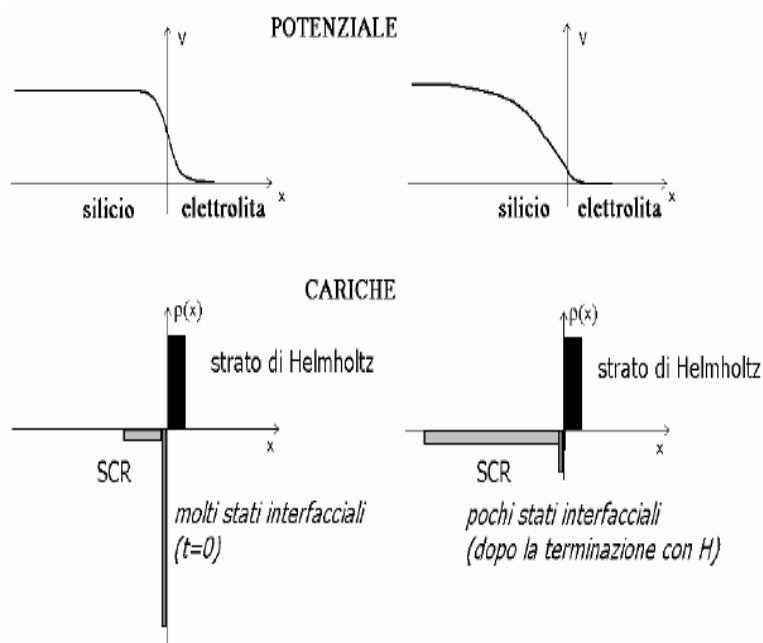
- *attacchi da fase liquida* (wet etching), presentano un grado di anisotropia dipendente dalla natura della specie chimica utilizzata;
- *attacchi da fase vapore*, completamente isotropi;
- *attacchi in plasma* (dry etching), caratterizzati da un forte grado di anisotropia in direzione perpendicolare alla superficie del wafer.

Gli attacchi da fase liquida possono essere ulteriormente distinti in *attacchi puramente chimici*, in cui il meccanismo di dissoluzione coinvolge soltanto uno scambio locale di elettroni tra i legami superficiali e l'agente chimico in soluzione, e in *attacchi elettrochimici* (etching anodico), in cui gli elettroni in banda di valenza vengono rimossi dal semiconduttore in seguito all'applicazione di una opportuna tensione di polarizzazione. Nel primo caso i portatori di carica liberi non partecipano alla reazione di dissoluzione, mentre nel secondo, è necessario che essa contenga delle lacune al fine di assicurare il trasferimento dei portatori di carica e quindi l'attacco del materiale [1]. Tra gli attacchi elettrochimici è da prendere in considerazione l'etching anodico del silicio in soluzioni di acido fluoridrico. Si tratta del processo di anodizzazione per la produzione di macropori di silicio che sotto condizioni particolari, permette di

controllare la crescita dei pori in termini di posizione, direzione, diametro, distanza tra i pori, e profondità. Il principale vantaggio dell'etchig anodico rispetto agli attacchi da fase liquida puramente chimici è quello di poter realizzare microstrutture che presentano i seguenti vantaggi [11,12]: elevato rapporto superficie-volume, alta densità di integrazione, nessuna limitazione cristallografica sulle geometrie realizzabili, uniformità della crescita e maggiore riproducibilità. In questa tesi di laurea avendo lavorato esclusivamente con silicio di tipo  $n^+$ , sono stati descritti in seguito solamente i fenomeni che caratterizzano i wafer di tipo n.

### **4.1 Il contatto semiconduttore-elettrolita**

Immergendo un elettrodo metallico in una soluzione elettrolitica, sull'interfaccia abbiamo un accumulo o uno svuotamento di elettroni. Tali fenomeni sono causati dalla presenza in soluzione degli ioni che si accumulano sull'interfaccia tra silicio ed elettrodo, formando uno strato descrivibile mediante il modello di Helmholtz (figura 4.1). I trasferimenti di carica che avvengono attraverso questo strato comportano delle reazioni chimiche. Se l'elettrodo



**Figura 4.1** - Andamento del potenziale e distribuzione spaziale delle cariche interfacciali lungo l'asse perpendicolare all'interfaccia silicio-elettrolita [2].

preso in considerazione non è metallico ma è costituito da un semiconduttore, il numero di portatori liberi si riduce in base alla densità di drogaggio del substrato. La carica

interfacciale in un semiconduttore immerso in un elettrolita dipende dai portatori maggioritari, dai droganti ionizzati o dai portatori minoritari, cui corrispondono diversi tipi di stati di carica a seconda dei diversi meccanismi che ne sono la causa:

- 1) *accumulo*, dovuto ai portatori maggioritari;
- 2) *svuotamento*, dovuto ai droganti ionizzati;
- 3) *inversione*, dovuta ai portatori minoritari.

Mentre gli elettroni e le lacune sono portatori di carica liberi, gli atomi droganti ionizzati costituiscono una carica fissa, la cui presenza nel semiconduttore forma una zona di carica spaziale (*SCR, Space Charge Region*). Essa può estendersi anche per decine di micrometri all'interno del semiconduttore, a seconda della densità di drogaggio e in accordo alla seguente relazione:

$$W = \left( \frac{2\varepsilon \cdot V}{e \cdot N_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

dove  $e$  è la carica elementare dell'elettrone,  $N_d$  è la densità del drogaggio ed  $\varepsilon$  è la costante dielettrica che si ottiene dal prodotto tra la costante dielettrica nel vuoto  $\varepsilon_0$  e la costante dielettrica relativa del silicio ( $\varepsilon_{Si} = 11.9$ ):

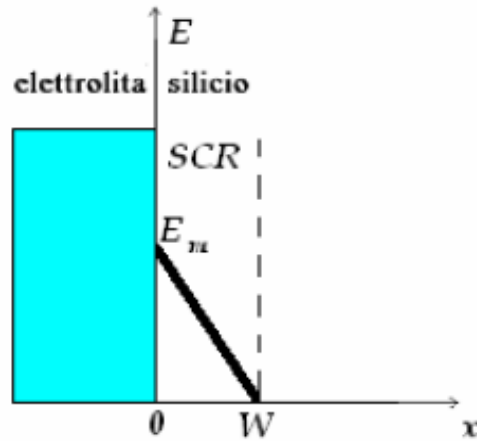
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{Si} \quad (4.3)$$

La (4.2) si ricava dalla teoria sul contatto Schottky poiché, un campione di silicio utilizzato come elettrodo di una cella contenente una soluzione elettrolitica, si comporta in maniera simile ad un diodo Schottky, cioè ad un contatto metallo-semiconduttore. La tensione  $V$  si trova imponendo:

$$V = V_{bi} - V_{appl} - \frac{kT}{e} \quad (4.4)$$

dove  $V_{bi}$  è il potenziale di built-in del contatto,  $V_{appl}$  è la tensione applicata e  $\frac{kT}{e}$  vale circa 25.9mV a temperatura ambiente (300K). Il campo elettrico  $E$  (figura 4.2)





**Figura 4.2** - Andamento qualitativo del campo elettrico lungo l'asse  $x$  perpendicolare all'interfaccia silicio-elettrolita.

all'interno dell'elettrodo di silicio drogato in maniera omogenea di tipo  $n$ , in condizioni di polarizzazione inversa, presenta un massimo  $E_m$  all'interfaccia con l'elettrolita e decresce linearmente fino a zero nel punto in cui finisce la zona di svuotamento. La legge con cui varia il campo elettrico è:

$$E(x) = \frac{e \cdot N_d \cdot (W - x)}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

Tale espressione assumerà il valore massimo in  $x = 0$ , cioè:

$$E_m = \left( \frac{2e \cdot N_d \cdot V}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

Il valore massimo che il campo può assumere è limitato dal valore di breakdown  $E_{BD}$  del silicio. La capacità  $C$  della zona di svuotamento è solitamente molto minore di quella introdotta dal doppio strato di cariche che si forma nell'elettrolita a contatto con la superficie di silicio, ed è calcolabile come:

$$C = \frac{A \cdot \varepsilon}{W} \quad (4.7)$$

dove  $A$  rappresenta l'area dell'interfaccia silicio-elettrolita. Un altro parametro importante è il tempo di vita medio  $\tau$  dei portatori minoritari all'interno del substrato, il

cui valore è influenzato dai meccanismi di ricombinazione radiativi, Auger e Schockley-Read-Hall. Più il silicio è puro e privo di difetti e più lungo sarà il tempo di vita medio dei portatori. A partire dalla conoscenza di questo tempo e della costante di diffusione  $D_{e,h}$  si può calcolare la lunghezza di diffusione nel modo seguente:

$$L_D = (\tau \cdot D_{e,h})^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

La lunghezza di diffusione può essere dello stesso ordine dello spessore del wafer, per questo motivo illuminando il retro di un campione si influenzerà la distribuzione di cariche sul fronte.

## **4.2 La caratteristica I-V**

La caratteristica  $I$ - $V$  di un contatto semiconduttore-elettrolita è determinata sia dalla natura dell'elettrodo che dalle specie ioniche e molecolari presenti nell'elettrolita. La corrente  $I$  è data dal prodotto tra la densità di corrente  $J$  per la superficie  $A$ . Fissato il campione e quindi la sua area  $A$ , fra  $I$  e  $J$  esisterà una proporzionalità diretta:

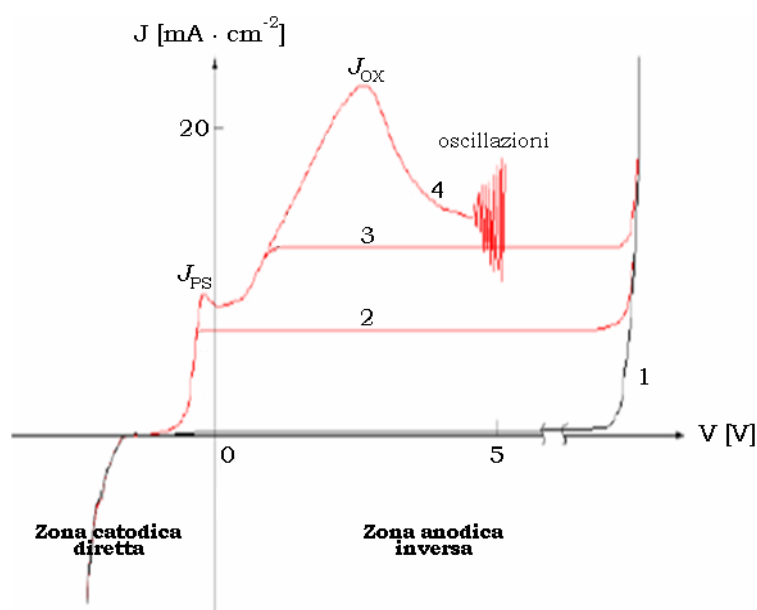
$$I = A \cdot J \quad (4.9)$$

Per questo motivo può avere senso parlare non solo di corrente, ma anche di densità di corrente, soprattutto quando si effettuano delle misure su di un sistema in cui  $A$  è costante. Analizziamo in dettaglio la caratteristica  $I$ - $V$  per una soluzione contenente acido fluoridrico. Per compiere le misure, il campione è stato posto in varie condizioni di illuminazione o in assenza di illuminazione. L'illuminazione è il modo migliore per generare all'interno del substrato coppie elettrone-lacuna. Queste ultime sono fondamentali per il processo in quanto intervengono nella reazione superficiale per la dissoluzione del silicio. Si distinguono tre casi fondamentali:

- *Senza illuminazione*, in questo caso si sfruttano le lacune già presenti nel substrato senza bisogno di generarne ulteriormente.
- *Illuminazione dal retro*, le lacune che vengono generate dal back arrivano per diffusione e/o drift in prossimità della superficie per ricombinarsi.

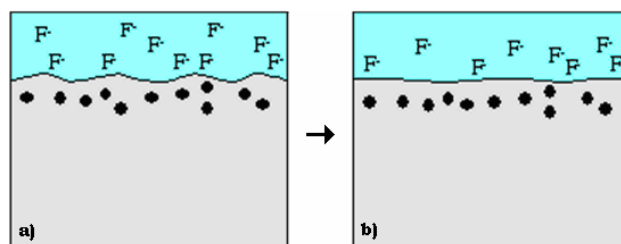
- *Illuminazione frontale*, le lacune vengono generate direttamente sulla superficie del substrato.

Il tipo di morfologia risultante dalla dissoluzione anodica del silicio dipende sia dalla velocità con cui si ha il trasporto degli ioni nell'elettrolita che da quella relativa al rifornimento di lacune nel silicio [9]. Da qui l'origine di due regimi di dissoluzione distinti nella zona anodica della caratteristica  $I-V$  del sistema Si-HF, che nel caso di substrati di tipo n è riportata in figura 4.3. In particolare, se la reazione di dissoluzione è limitata dal



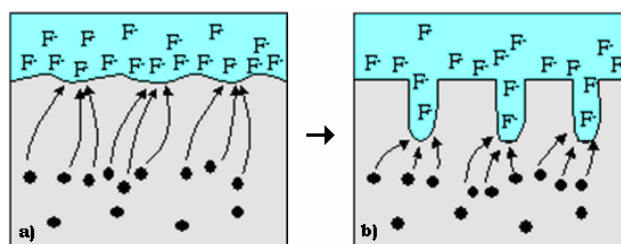
**Figura 4.3** - Caratteristiche I-V per substrato n in funzione dell'intensità luminosa.

trasporto di lacune nel substrato (il che avviene per basse densità di corrente) si ha la formazione di pori, mentre se è la diffusione degli ioni nell'elettrolita il fenomeno limitante (il che avviene per alte densità di corrente), si ha electropolishing. Il picco nella densità di corrente  $J_{PS}$ , indica la transizione tra i due regimi di dissoluzione. Per densità di corrente superiori a  $J_{PS}$  ma minori di  $J_{OX}$ , sulla superficie del silicio in contatto con l'elettrolita si ha un accumulo di lacune poiché non arriva un numero sufficiente di ioni che riesca a consumarle (figura 4.4a). In queste condizioni, le irregolarità maggiormente pronunciate della superficie del silicio sono dissolte più velocemente delle zone che presentano una depressione, a causa del più breve tratto che gli ioni devono percorrere per diffusione. Il risultato che si ottiene è una superficie quasi piatta (figura 4.4b). Per densità di corrente inferiore a  $J_{PS}$  si ha un accumulo di ioni nell'elettrolita in prossimità



**Figura 4.4** – Schematizzazione del fenomeno di electropolishing nel caso di anodizzazione del silicio in soluzioni di acido fluoridrico.

della superficie del silicio (figura 4.5a). Le lacune generate nel substrato che arrivano per diffusione e/o drift in prossimità della superficie, si concentrano in corrispondenza delle depressioni della superficie stessa, a causa del campo elettrico più elevato, dando luogo alla reazione di dissoluzione (figura 4.5b). Con il passare del tempo i pori cominciano a propagarsi nel substrato facendo reagire un numero sempre maggiore di



**Figura 4.5** – Schematizzazione del fenomeno di formazione dei pori nel caso di anodizzazione del silicio in soluzioni di acido fluoridrico.

lacune con l'elettrolita, alimentando così la crescita dei pori. Se tutte le lacune all'estremità dei pori sono consumate, non ne restano per la dissoluzione del silicio tra pori adiacenti che quindi risultano passivati dall'attacco elettrochimico [16]. Se il numero di lacune a disposizione è invece maggiore rispetto a quelle che possono essere consumate sulla punta dei pori, allora saranno in grado di penetrare nei muri dando luogo alla reazione di dissoluzione. In questo caso avremo la nascita di pori secondari (*branching*) con struttura ad abete. Il massimo flusso di lacune che può essere consumato sulla punta dei pori è limitato dalla concentrazione, dalla temperatura e dal coefficiente di diffusione della specie ionica in soluzione. Quando sulla punta dei pori si ha  $J = J_{PS}$ , il meccanismo di trasporto ionico ed il rifornimento di lacune sono in condizioni stazionarie. Questo garantisce la formazione di strati macroporosi uniformi caratterizzati da pori privi di branching. Affinché questa condizione sia verificata occorre che il potenziale applicato al sistema Si-HF sia tale che la densità di corrente

possa localmente raggiungere il valore critico  $J_{PS}$ , cioè è necessario lavorare con tensioni superiori a quelle per cui si ha il picco di corrente. In fine, per  $J > J_{OX}$  si ha l'inizio di una zona sede di oscillazioni stabili della corrente, la natura delle quali non è ancora ben chiara. Alcuni autori hanno messo in relazione queste oscillazioni al breakdown dielettrico dell'ossido anodico che si forma in regime di electropolishing, prima che questo possa essere dissolto dall'acido fluoridrico [13]; altri, le hanno associate alla formazione di due ossidi con stechiometria differente, caratterizzati da una differente velocità di attacco da parte dell'acido fluoridrico presente in soluzione [14]. Poiché la  $J_{PS}$  è influenzata dalla cinetica di reazione e dal trasporto delle specie ioniche in soluzione [9], è ragionevole attendersi che dipenda dalla concentrazione di acido fluoridrico  $C_{HF}$  e dalla temperatura assoluta  $T$ . La densità di corrente  $J_{PS}$  è descritta dalla seguente equazione:

$$J_{PS} = C \cdot C_{HF}^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.10)$$

dove  $k$  rappresenta la costante di Boltzmann, mentre i restanti parametri dipendono dal set-up sperimentale. In realtà la dipendenza di  $J_{PS}$  da  $C_{HF}$  è leggermente più complessa:

$$J_{PS} = C \cdot C_{HF}^{\xi} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.11)$$

L'esponente  $\xi$  assume valori appartenenti all'intervallo  $1 \div 1.5$ . Nel caso in cui le misure vengano fatte partendo da valori alti di tensione verso valori bassi  $\xi=1,5$ , mentre partendo da valori bassi verso quelli alti  $\xi=1,3$ . Questa variazione è stata attribuita alle diverse condizioni in cui si trova l'elettrodo nel momento in cui si raggiunge il valore critico  $J_{PS}$ : nel primo caso poiché si proviene da alte tensioni la superficie è sottoposta ad electropolishing, invece nel secondo caso l'elettrodo risulta coperto di silicio microporoso [2]. Secondo il modello di Lehmann, graficando la  $J_{PS}$  rispetto ad  $1/T$  il comportamento segue una legge di tipo Arrhenius con energia di attivazione  $E_a=343\text{meV}$  (figura 4.6).

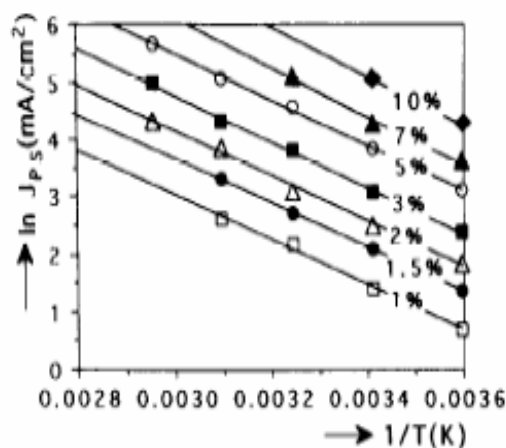
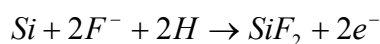


Figura 4.6 – Andamento della densità di corrente  $J_{PS}$  in funzione di  $1/T$ .

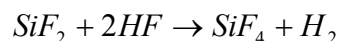
### 4.3 Le reazioni superficiali

Fu Memming [5] a dare per primo un modello per la dissoluzione del silicio. Per avere la scissione del silicio si ha bisogno di avere, sull'interfaccia di reazione, delle lacune ma queste intervengono in numero differente a seconda del valore della corrente utilizzata. Si hanno due tipi di reazioni:

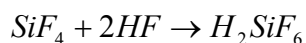
- $J < J_{PS}$  (formazione del poroso): quando le prime lacune arrivano sulla superficie ricoperta dalla soluzione la carica positiva viene consumata per formare l'idrogeno. Il silicio ora è un radicale libero di bassa stabilità e così tende a consumarsi reagendo con  $F^-$ .



L'elettronegatività della fluorina è più grande di quella del silicio così  $SiF_2$  reagisce con  $HF$  e si forma  $SiF_4$  con formazione di bolle di idrogeno.



L'ultimo prodotto della reazione non è stabile e così reagisce ancora formando  $H_2SiF_6$ .



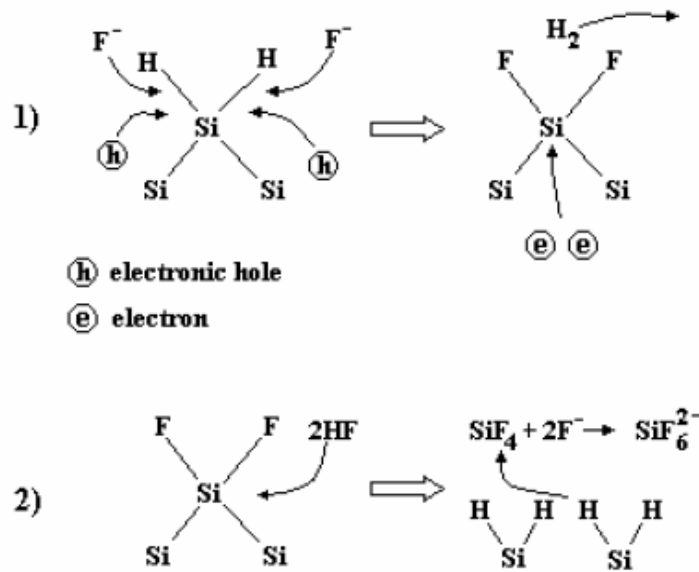
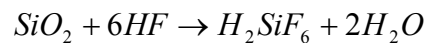
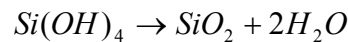
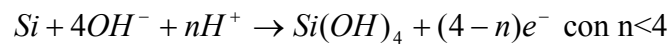


Figura 4.7 – Formazione del silicio poroso.

- $J > J_{PS}$  (Electropolishing): in questo caso sono quattro le lacune che prendono parte alla reazione e portano alla formazione di ossido di silicio che verrà dissolto in HF senza la generazione di bolle:

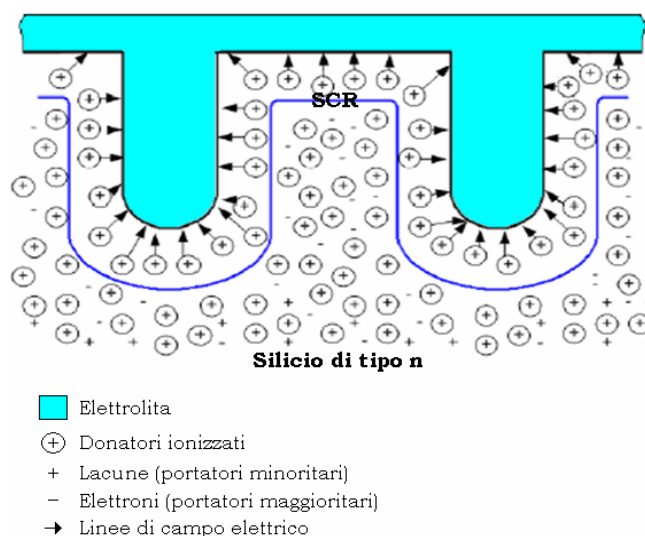


#### 4.4 Macropori random su substrati di tipo n

Un campione di silicio di tipo n usato come elettrodo di una cella contenente una soluzione elettrolitica in regime anodico si trova in condizione di polarizzazione inversa perciò, trattandosi di una struttura equivalente ad un diodo Schottky, si possono avere densità di corrente di valori significativi qualora avvenga un breakdown o vengano fotogenerati dei portatori minoritari: le lacune. La condizione di neutralità di carica è rispettata se è verificata la seguente relazione tra le concentrazioni delle lacune ( $n_h$ ), degli elettroni ( $n_e$ ) e quella dei donatori  $N_D$ :

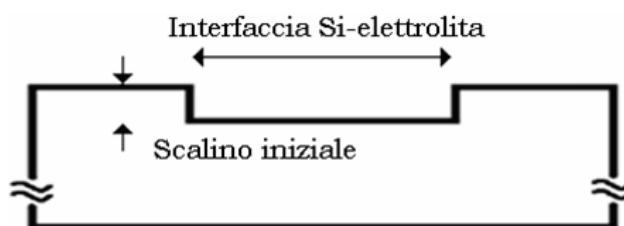
$$n_e = n_h + N_D \quad (4.12)$$

All'interno dell'elettrodo può esistere un gradiente di concentrazione di lacune e la loro



**Figura 4.8** - Distribuzione di carica intorno ai pori di un elettrodo di silicio di tipo n.

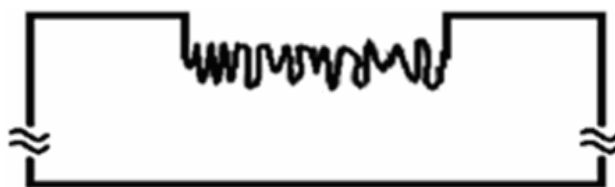
carica può essere bilanciata dagli elettroni. Non è necessario, al fine di avere passivazione delle pareti, che la distanza fra due pori sia al massimo  $2W$ , come accade per il silicio p, ma può arrivare fino a  $10W$  [12,15]. Una volta avuto inizio la fase di crescita stabile dei macropori, le lacune diffondono preferenzialmente sulle punte piuttosto che tra le pareti. Questo è dovuto sia all'effetto del campo elettrico sulle punte, che alla maggiore resistenza ohmica offerta dalle pareti nelle zone non svuotate, che risultano più sottili rispetto al resto del bulk. La formazione dei macropori si evolve in diverse fasi [15]. Nella fase iniziale (figura 4.9) un elettrodo planare di silicio viene



**Figura 4.9** - Fase iniziale.

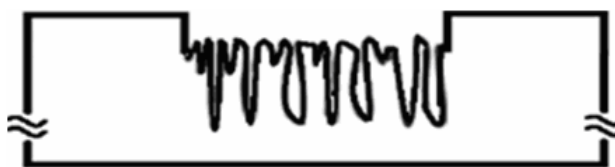
consumato uniformemente per alcuni micrometri, dipendentemente dal drogaggio del substrato e dalla temperatura. Successivamente ha inizio la fase di nucleazione (figura 4.10) in cui si osserva la comparsa di pori superficiali dovuti alla presenza nel substrato di piccole imperfezioni. In questi siti si ha un aumento locale del campo elettrico che li rende più efficienti nella raccolta dei portatori minoritari che sono alla base del processo di dissoluzione. La loro densità è maggiore di quella all'equilibrio quindi durante la fase





**Figura 4.10** – Fase di nucleazione.

di ridistribuzione (figura 4.11) solo alcuni di essi diverranno macropori mentre gli altri cesseranno di crescere. La conseguente diminuzione della densità dei pori porta ad un aumento della densità di corrente in corrispondenza delle punte dei pori superstiti. Questo garantisce un ulteriore sviluppo in profondità dei pori ed un aumento del loro diametro poiché dipende dalla corrente. Al termine della fase di ridistribuzione la crescita diventa stabile con la formazione di uno strato macroporoso random poiché i

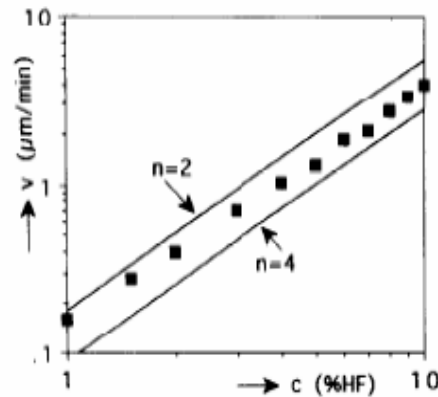


**Figura 4.11** – Fase di ridistribuzione e crescita stabile dei pori.

difetti iniziali erano generati casualmente. In questo stato la densità superficiale dei pori cresce in funzione della densità di drogaggio del substrato, della temperatura e del potenziale applicato. Nel caso di elettrodi del tipo trattato il potenziale e la densità di corrente sono indipendenti. Infatti, anche se il potenziale anodico applicato è tale da produrre una densità di corrente nel tratto della caratteristica  $J-V$  relativa all'elettropolishing (figura 4.3,  $V > V_{PS}$ ), la densità di corrente può mantenersi al di sotto della  $J_{PS}$  se il rifornimento di lacune è opportunamente limitato. In tali condizioni la densità di corrente, in corrispondenza delle punte dei pori, aumenta fino a tendere al valore  $J_{PS}$  senza però superarlo. I parametri relativi ai macropori, come la velocità di crescita, il diametro e la profondità, possono essere controllati scegliendo la concentrazione di acido fluoridrico, il drogaggio del substrato, la tensione applicata e l'intensità di illuminazione. La velocità di crescita dei pori  $v$  può essere calcolata utilizzando la seguente relazione:

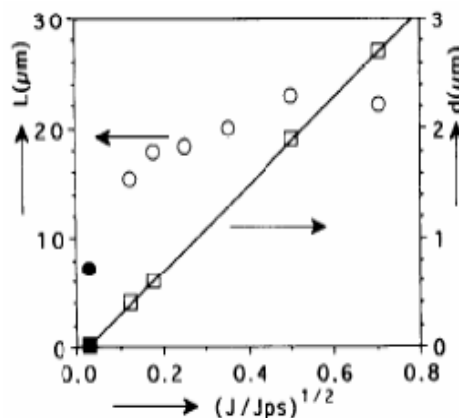
$$v = \frac{J_{tip}}{n_v \cdot e \cdot N_{Si}} \quad (4.13)$$

dove  $J_{tip}$  è la densità di corrente sulla punta del poro,  $e$  è la carica elementare dell'elettrone ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ),  $N_{Si}$  è la densità atomica del silicio ( $5 \cdot 10^{22} \text{ atomi/cm}^3$ ) e  $n_v$  è la valenza di dissoluzione [10]. Graficando la velocità di crescita in funzione della percentuale di acido fluoridrico in soluzione si nota che la  $n_v$  del silicio è compresa fra 2 e 4 (figura 4.12). Per quanto riguarda il diametro dei pori, come vedremo in seguito nel

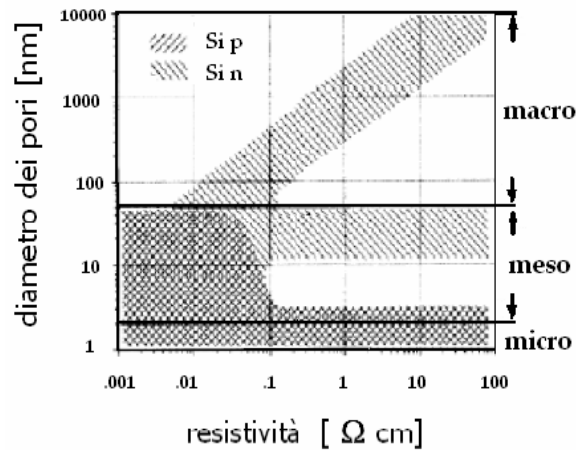


**Figura 4.12** - Velocità di crescita dei pori in funzione della percentuale di acido fluoridrico in soluzione.

caso di macropori ordinati, il valore che essi assumono dipende linearmente dal rapporto  $(J/J_{ps})^{1/2}$  (figura 4.13). Inoltre, la variazione del diametro dipende dal tipo e dal livello di drogaggio del campione e quindi dalla sua resistività (figura 4.14). Questo effetto è spiegato se si pensa che la crescita dei macropori dipende sensibilmente dalla larghezza della zona di La svuotamento nel volume circostante la punta del poro.

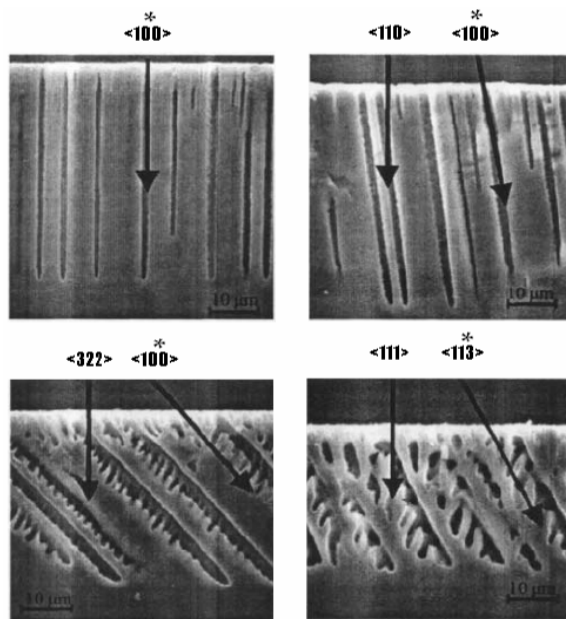


**Figura 4.13** - Diametro (quadrati) e profondità (cerchi) dei macropori in funzione del rapporto  $(J/J_{ps})^{1/2}$  (I due simboli pieni indicano i valori ottenuti in assenza di illuminazione).



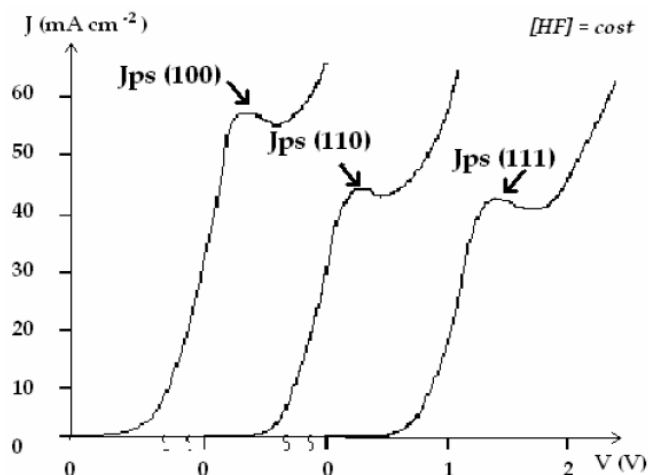
**Figura 4.14** - Diametro dei pori in funzione del drogaggio del substrato.

Conseguentemente il diametro del poro diminuisce con la larghezza della zona di svuotamento, la quale dipende dal drogaggio del substrato. L'attacco elettrochimico predilige direzioni cristallografiche ben precise. La figura 4.15 mostra un esempio di come la crescita dei macropori sia influenzata dall'orientazione del cristallo. La



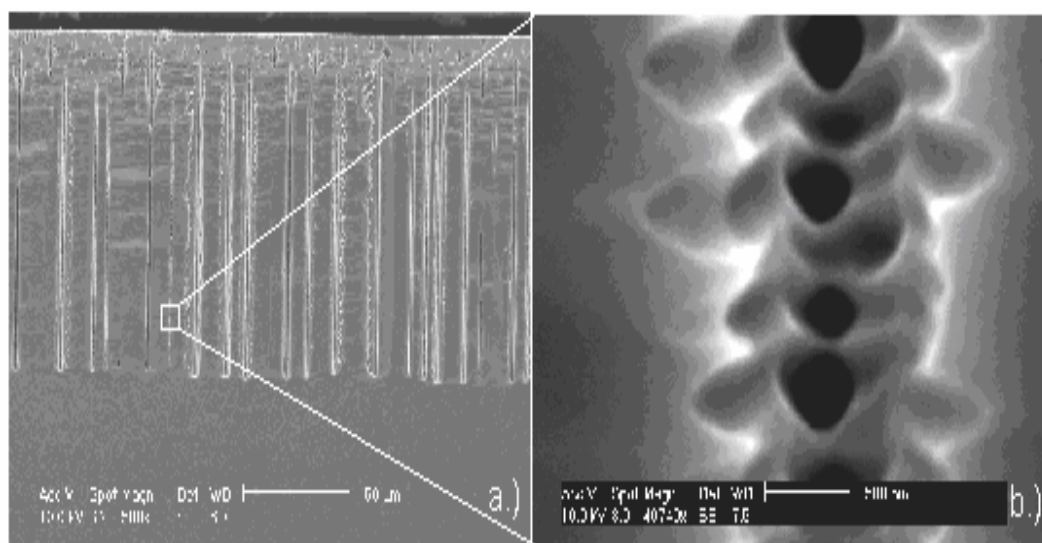
**Figura 4.15** - Direzioni di crescita dei macropori, con “\*” è indicata la direzione preferenziale di crescita.

direzione preferita di crescita è la (100) perché il valore della  $J_{PS}$  in questi casi è maggiore (figura 4.16), infatti i pori che si ottengono sono notevolmente dritti. Nel caso in cui vengano utilizzati substrati differenti, cioè (111) e (110), i pori mostrano una forte



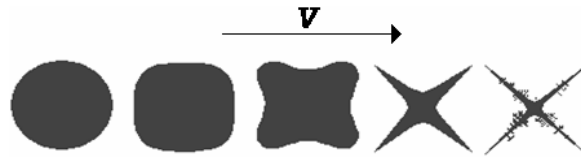
**Figura 4.16** – Densità di corrente di electropolishing  $J_{PS}$  per differenti orientazioni cristallografiche.

tendenza al branching perché la direzione cristallografica di crescita non coincide con la (100). In figura 4.17 è riportato un esempio di pori affetti da branching. Esiste un altro fenomeno che rende le pareti dei pori principali irregolari: lo *spiking*. In questo caso i pori sono causati dal breakdown della zona di svuotamento dei pori principali. I pori



**Figura 4.17** – a) Pori affetti da branching, b) ingrandimento.

nati per spiking sono poco evidenti rispetto alle geometrie originarie dei macropori. Lo spiking modifica la sezione dei pori, facendola passare da un cerchio, forma che i pori hanno in condizioni ottimali, ad una stella (figura 4.18). Un aumento della tensione porta spesso alla formazione di pori per breakdown e questo fenomeno pone un limite superiore alla tensione applicabile al sistema, in dipendenza del drogaggio: per alti drogaggi ( $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) il massimo è circa 2V, mentre per drogaggi più bassi si può

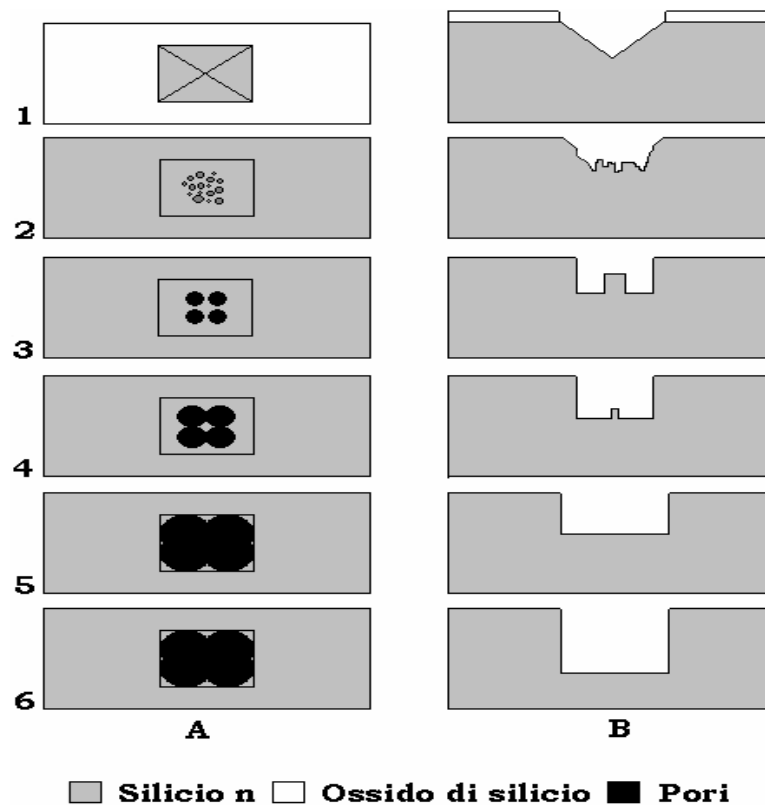


**Figura 4.18** - Da sinistra a destra: andamento qualitativo della geometria della sezione del poro al crescere della tensione applicata.

giungere a valori prossimi ai 10V prima che inizi lo spiking. Per evitare questo fenomeno si può quindi semplicemente diminuire la tensione applicata, aumentare la densità di corrente, utilizzare un substrato a minor resistività oppure diminuire la concentrazione di acido fluoridrico in soluzione [10].

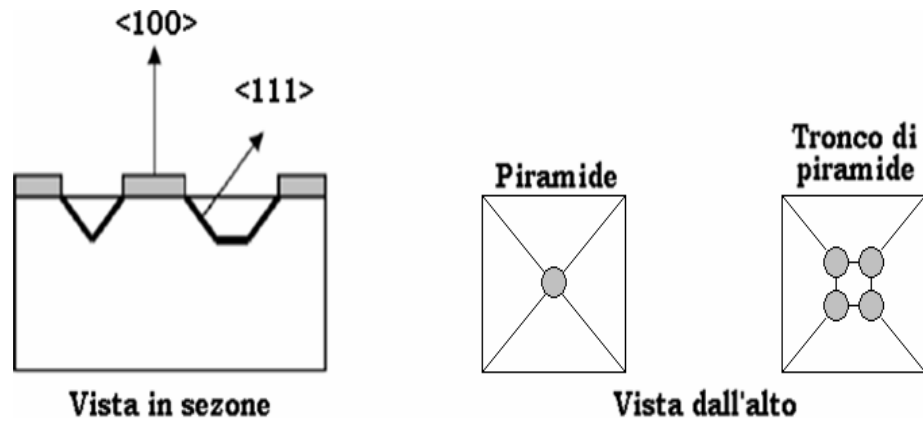
### **4.5 Macropori ordinati su substrati di tipo n**

Applicando un processo litografico su uno strato di ossido di silicio cresciuto sulla superficie di un campione e un successivo attacco alcalino, si ottiene un pattern ordinato di piramidi capovolte (figura 4.19\_1) che, sottoposto ad attacco elettrochimico, dà luogo ad una matrice ordinata di macropori. La formazione dei macropori ordinati si evolve in

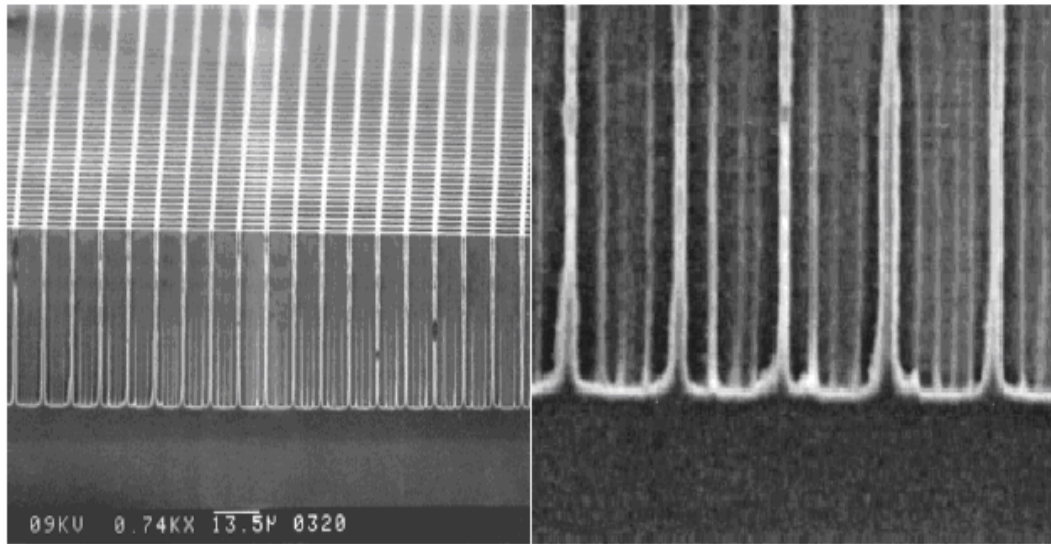


**Figura 4.19** – Evoluzione temporale del processo di formazione dei macropori in soluzioni di acido fluoridrico, vista dall'alto (A) e in sezione (B).

diverse fasi, come accadeva nel caso dei macropori random. Nella fase di nucleazione, in corrispondenza dei difetti macroscopici pre-determinati sulla superficie del campione, si osserva la comparsa di pori superficiali con densità dell'ordine di quella dei difetti superficiali del silicio cristallino ( $10^{10}$  difetti/cm<sup>2</sup>, figura 4.19\_2). Quando lo spessore del silicio cristallino tra difetti adiacenti non è troppo elevato, non si ha la formazione di pori secondari. Poiché il campo elettrico è localizzato quasi esclusivamente in corrispondenza dei siti di difetto creati artificialmente, quasi tutte le lacune presenti nel substrato vengono raccolte in corrispondenza dei difetti creati, dando luogo alla reazione di dissoluzione del silicio. Successivamente alla fase di nucleazione iniziale si ha una fase di redistribuzione dei pori, dovuta al fatto che la densità iniziale dei pori in crescita è maggiore della densità all'equilibrio. Durante questa fase alcuni pori terminano la loro crescita mentre altri, raccogliendo un maggior numero di lacune, continuano a crescere incrementando il loro diametro fino a raggiungere il valore caratteristico dei pori random in regime di crescita stabile. Il numero di pori che crescono stabilmente all'interno di ciascun difetto predefinito dipende dalle dimensioni del difetto stesso, in funzione del drogaggio del substrato utilizzato. Infatti, se la dimensione tipica del difetto è dell'ordine del diametro dei pori random stabili, solo un poro cresce in corrispondenza di ogni singolo difetto; mentre nel caso in cui la dimensione tipica del difetto è più grande del diametro medio dei pori random, allora nascono più pori all'interno di ogni difetto, i quali unendosi creano una struttura di dimensioni maggiori (figura 4.19\_3 e 4.19\_4). La transizione tra lo scavo piramidale e il poro vero e proprio può essere più o meno evidente a seconda delle dimensioni. Al termine di ciò si avrà una crescita uniforme dei pori all'interno del substrato, con la creazione di uno strato macroporoso di densità costante (figura 4.19\_5 e 4.19\_6). Nel caso in cui a causa di un minor tempo di attacco alcalino lo scavo non sia perfettamente piramidale ma sia un tronco di piramide, il difetto macroscopico non sarà più soltanto uno, ma sarà costituito dai quattro vertici della base minore, con il conseguente sviluppo di quattro pori che tenderanno in seguito ad unirsi formando una struttura di dimensioni maggiori (figura 4.20 e 4.21). Partendo da un pattern iniziale è possibile variarne le dimensioni geometriche agendo sulla densità



**Figura 4.20** - Sezione di scavi ottenuti con attacco anisotropo e vista dall'alto, in cui i cerchi rappresentano il luogo in cui iniziano a crescere i pori.



**Figura 4.21** - Sezione e dettaglio di un array di macropori in cui è evidente il fatto che ogni poro è formato da più pori che si sono uniti [12].

di corrente  $J$ . Per capire come fare è necessario definire la porosità  $P$  come il rapporto fra il volume  $V_p$  occupato dai pori e il volume totale  $V_t$  iniziale del campione di silicio sottoposto all'anodizzazione:

$$P = \frac{V_p}{V_t} \quad (4.14)$$

La porosità fornisce indicazioni sulla relazione tra il diametro  $d$  del poro e lo spessore della parete  $w$ . In regime di crescita stabile la quasi totalità del trasferimento di carica avviene sulle punte dei pori, cioè per  $J_{tip} = J_{PS}$ . Avremo pertanto che la corrente di

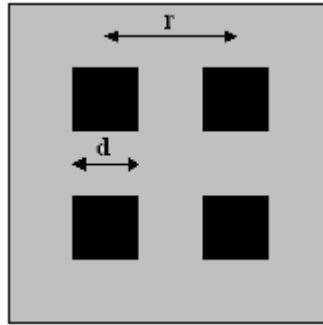
etching totale sarà data dalla somma delle aree di tutte le sezioni trasversali dei pori  $A_p$  moltiplicata per la  $J_{PS}$ . Tale prodotto deve uguagliare quello tra la densità di corrente  $J$  che fluisce attraverso il sistema Si-HF e l'area della superficie iniziale  $A_t$ :

$$A_p \cdot J_{PS} = A_t \cdot J \quad \rightarrow \quad \frac{A_p}{A_t} = \frac{J}{J_{PS}} \quad (4.15)$$

Tenendo conto della (4.14) e della (4.15) si trova che la porosità può essere espressa nel modo seguente:

$$P = \frac{J}{J_{PS}} \quad (4.16)$$

In particolare, per un pattern costituito da una matrice ortogonale di microcelle a sezione quadrata (figura 4.22), la porosità può essere definita localmente come rapporto tra l'area della sezione quadrata di lato  $d$  della singola microcella ( $A_p = d^2$ ) e l'area della



**Figura 4.22** - Array di microcelle a sezione quadrata.

cella unitaria individuata dal quadrato di lato pari alla distanza  $r$  tra i centri di due microcelle adiacenti ( $A_t = r^2$ ):

$$P = \frac{J}{J_{PS}} = \frac{d^2}{r^2} \quad (4.17)$$

Dalla (4.17) si deduce che una volta effettuata la caratterizzazione del sistema Si-HF



utilizzato per l'anodizzazione, quindi determinata la  $J_{PS}$ , è possibile impostare il valore di porosità ottenibile variando  $J$  mediante un opportuno aggiustamento dell'intensità luminosa incidente sul campione. Nel caso in cui si voglia determinare il valore del lato della sezione quadrata  $d$ , sarà sufficiente applicare la formula inversa della (4.17), ottenendo:

$$d = r \cdot \left( \frac{J}{J_{PS}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$

Lo spessore dei muri è chiaramente  $w = r - d$ . In realtà la sezione di un poro non è quadrata, ma può avere una forma circolare o intermedia fra un cerchio e un quadrato, ma la precedente formula, ottenuta con l'approssimazione di una sezione quadrata, ha un buon riscontro con i dati sperimentali.

## **Bibliografia**

- [1] G. Barillaro, “Il silicio poroso: applicazioni ai led, ai sensori di gas e al micromachining del silicio”, Tesi di dottorato A.A. 2000/2001, Università di Pisa.
- [2] J. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll, “Pore formation mechanism for the Si-HF system”, Faculty of Engineering, University of Kiel.
- [3] J. E. A. M. Meerakker, M. R. L. Mellier, J. Electrochem. Soc., 2001, 148, G166-171.
- [4] V. Lehmann, S. Rönnebeck, J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 2968-2975.
- [5] R. Memming, G. Schwandt, “Anodic dissolution of silicon in HF solution”, Surf. Sci., 4, 1996, pp. 109-124.
- [6] E. K. Probst, P. A. Kohl, J. Electrochem. Soc., 1994, 141, 1006-1013.
- [7] M. M. Rieger, P. A. Kohl, J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 1490-1495.
- [8] E. D. Palik, O. J. Glembocki, I. Heard, J. Electrochem. Soc., 1987, 134, 404-409.
- [9] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc., 1993, 140, 2836-2843.
- [10] B. Rappetto, “Fabbricazione di microtubi mediante attacco elettrochimico del silicio”, Tesi di laurea A.A. 2004/2005, Università di Pisa.
- [11] G. Barillaro, A. Nannini, M. Piotto, “Sensors and Actuators”, 2002, A 2, pp. 195-201.
- [12] G. Barillaro, A. Nannini, F. Pieri, J. Electrochem. Soc., 2002, 149 (3), C 180.
- [13] H. Föll, Appl.Phys., 1991, 8, A53.
- [14] E. D. Palik, Y. M. Faust Jr, H. F. Gray, R. F. Greene, J. Electrochem. Soc., 1982, 129, 205.
- [15] M. Hejjo Al Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll, J. Electrochem. Soc., 2000, 147, 627.
- [16] P. Specos, “Realizzazione di trench ad elevata profondità in silicio”, Tesi di laurea A.A. 2003/2004, Università di Pisa.

## Capitolo 5

### REALIZZAZIONE DI PBG 2D

Vogliamo produrre cristalli fotonici bidimensionali con la tecnica del silicio macroporoso. Questo elemento non rappresenta un fatto di novità assoluta a livello internazionale anche se i centri internazionali dove si produce il silicio macroporoso per applicazioni in campo fotonico sono tre: Orsay-Bagneux Infineon Tech., Munich-MPI of Halle e University of Southampton. Questa tesi presenta le seguenti novità rispetto alle consuete metodologie di fabbricazione: per definire il pattern viene utilizzata la litografia a fascio elettronico perché, volendo lavorare nel campo del visibile e quindi con strutture dell'ordine delle centinaia di nanometri, la litografia ottica non presenta una risoluzione sufficiente. Inoltre, per formare il silicio macroporoso si fa ricorso alla tecnica dell'attacco elettrochimico che permette di ottenere un elevato aspect-ratio (rapporto tra la profondità e il diametro dei pori). Una volta definito il pattern e trovato il set-up sperimentale per la crescita del silicio macroporoso si è effettuata la caratterizzazione elettrica (curve  $I-V$ ) del processo di etching. La caratterizzazione della morfologia delle strutture ottenute è stata effettuata in microscopia elettronica a scansione utilizzando il SEM disponibile presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Pisa. I campioni sui quali si sono formati gli array regolari di nuclei di invito mediante litografia elettronica e etching, sono stati processati in una cella elettrochimica in modo da indurre una formazione selettiva ed ordinata di macropori solamente in prossimità degli inviti realizzati. Queste strutture ordinate di macropori e di colonne di silicio formano i reticoli periodici bidimensionali utilizzati per la formazione dei cristalli fotonici.

#### **5.1 Preparazione del campione**

Il wafer di silicio è stato tagliato in strisce (per posizionarle all'interno del forno da ossidazione) o direttamente in campioni della dimensione di  $1,5 \cdot 1,5 \text{ cm}^2$  (per posizionarli correttamente sulla cella per anodizzazione), incidendolo con una punta diamantata parallelamente ai piani di cleaving del bordo del wafer. I campioni sono stati poi

immersi per pochi secondi in BHF in modo da eliminare l'ossido nativo superficiale, al fine di garantire l'ohmicità del contatto anodico.

## **5.2 Ossidazione termica**

L'ossidazione termica è il primo passo di processo da compiere, in quanto lo strato di ossido cresciuto su di un campione di silicio viene sfruttato come maschera per ottenere la geometria desiderata. Questo passo di processo è compiuto ponendo il wafer in un forno in cui fluisce ossigeno gassoso (*ossidazione dry*) o vapore (*ossidazione wet*). A parità di spessore cresciuto la procedura wet richiede tempi minori, ma l'ossido ottenuto è di qualità inferiore. Per questo motivo è stato preferito effettuare la crescita di un ossido di tipo dry. Al fine di ottenere tempi di crescita ragionevoli la temperatura a cui essa avviene è molto alta (fino a 1300°C). Numerosi sono i fattori che condizionano la velocità di crescita e la qualità dell'ossido, tra questi:

- il tipo di ossidazione (dry o wet) impiegata;
- la pressione all'interno della camera di ossidazione;
- la temperatura all'interno della camera di ossidazione;
- l'orientazione reticolare del wafer;
- l'eventuale presenza di additivi in fase gassosa.

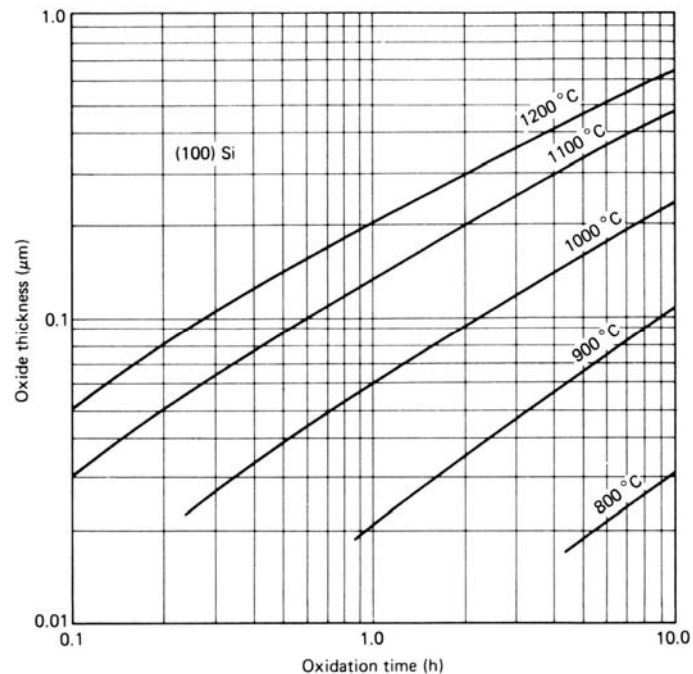
La crescita dello strato di ossido segue il modello di *Deal e Grove* [1] secondo cui lo spessore dell'ossido cresciuto  $X_{ox}$  sul wafer è pari a:

$$X_{ox} = 0,5 \cdot A \left[ \sqrt{1 + \frac{4B}{A^2}(t + \tau)} - 1 \right] \quad (5.1)$$

dove  $A = \frac{2D}{K_2}$ ,  $B = \frac{2DC^*}{N}$ , e  $\tau = \frac{X_1^2}{B} + \frac{AX_1}{B}$ . All'aumentare della temperatura aumenta

anche la velocità di ossidazione. Ciò è dovuto al fatto che la temperatura aumenta sia la diffusione del reagente nell'ossido che la velocità di reazione. All'aumentare della pressione dei reagenti (ossigeno o miscele) aumenta la velocità di ossidazione perché la pressione è direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti, che a sua volta è proporzionale alla velocità di ossidazione. Quindi a pressioni maggiori corrisponde una maggiore diffusione ed una maggiore reazione. Poiché si desidera ottenere un ossido

spesso 80nm, si può fare un'ossidazione dry di un ora e mezzo a 1000°C (figura 5.1). I campioni sono stati puliti con molta attenzione, in modo da ottenere un ossido il più privo di contaminanti esterni e quindi uniforme possibile. Dopo aver eliminato lo strato



**Figura 5.1** - Spessore dell'ossido in funzione del tempo per un processo di ossidazione dry.

di ossido nativo sono state eseguite le procedure necessarie per l'ossidazione. La crescita dell'ossido viene compiuta ponendo il campione (con il front verso l'alto) in un forno ad alta temperatura (in genere 1000°C) ed in flusso di ossigeno (figura 5.2). Il forno è costituito da una camera, all'interno della quale viene posto il wafer da ossidare tramite una navicella di quarzo che viene fatta scorrere lungo una guida cilindrica che attraversa longitudinalmente il suo interno. Nella camera sono presenti dei riscaldatori elettrici ed un loop di regolazione della temperatura provvede a termostatare l'ambiente. Il forno deve essere riempito di azoto, settando il flussimetro a 20psig. Tale atmosfera inerte evita l'inquinamento della superficie del campione. Una volta raggiunta la temperatura desiderata si commuta l'alimentazione gassosa del forno e vi si fa entrare ossigeno a 150psig, mantenendo il flusso costante per tutta la durata dell'ossidazione. Dopodichè si commuta nuovamente l'alimentazione gassosa del forno e vi si fa entrare azoto come in precedenza, fino a quando non si raggiunge una temperatura di circa 100°C. Già a partire da circa 700°C il processo di ossidazione diviene trascurabile, perciò a 100°C si può chiudere l'azoto e spegnere il forno. Quando i campioni si saranno raffreddati sarà possibile estrarli. I due principali parametri che influenzano la velocità di crescita in



**Figura 5.2** – Forno utilizzato per fare l'ossidazione dry.

queste condizioni sono la temperatura ed il tempo di ossidazione. Si è scelto di mantenere fisso il primo ( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ) e di variare l'altro a seconda dello spessore desiderato. La tabella 5.1 riporta i valori di  $A$ ,  $B$  e  $\tau$  per la temperatura prescelta.

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$A$ ( $\mu\text{m}$ )	$B$ ( $\mu\text{m}^2 / \text{h}$ )	$B/A$ ( $\mu\text{m} / \text{h}$ )	$\tau$ ( $\text{h}$ )
1000	0,165	0,0117	0,071	0,37

**Tabella 5.1** – Parametri per il modello di Deal e Grove per  $T=1000^{\circ}\text{C}$ .

### **5.3 Ciclo di pulizia del campione**

Un passo essenziale per il lavoro in un laboratorio, dove si opera su strutture microscopiche, è la scrupolosa pulizia dell'ambiente e, naturalmente, del campione. Per effettuare il ciclo di pulizia si tiene il campione in un bagno ultrasonico per cinque minuti in acetone, questo permette di eliminare eventuali residui organici presenti sulla sua superficie. Dopodichè ne vengono fatti altrettanti in isopropanolo (*IPA*), in modo da rimuovere eventuali residui inorganici.

### **5.4 Spinning del resist**

Il campione viene posizionato sul piatto rotante di uno spinner, al quale aderisce grazie

ad un sistema di vuoto, successivamente viene messo in rotazione ad una velocità e per un tempo prestabiliti. In questo modo si ottiene che il resist sia disposto in maniera uniforme. In pratica il campione viene posizionato nel centro dello spinner, poi, tramite l'uso di una pipetta sterile, si ricopre con il resist e si effettua una centrifugazione per un tempo  $\tau$ , con una velocità di rotazione che può variare da 0 fino a 10000RPM (Revolution Per Minute, cioè giri al minuto). Quindi si procede ad una cottura (baking) per eliminare i solventi e far asciugare il resist. Generalmente questa operazione prevede di mantenere il campione almeno un ora su una piastra preriscaldata alla temperatura di 200°C. Il resist adoperato è PMMA diluito in anisolo. Generalmente si fa uso di un doppio strato di resist (bi-layer) perché pesi molecolari minori, corrispondono ad impressionamenti maggiori del substrato. Si ottiene così una diversa sensibilità, in verticale, agli elettroni del fascio. In tabella 5.2 sono stati riportati i parametri necessari

Pulizia del campione in bagno a ultrasuoni	5' in acetone, 5' in IPA
Spinning layer 350nmw 1,5% in anisolo	30" @ 6000RPM
Cottura su hot-plate	1h @ 200°C
Raffreddamento	5'
Spinning layer 996nmw 1,5% in anisolo	30" @ 6000RPM
Cottura su hot-plate	1h @ 200°C
Raffreddamento	5'
Esposizione	Corrente tipica 13÷15pA
Sviluppo IPA:MIBK, 3:1	30" in soluzione, 20" in IPA

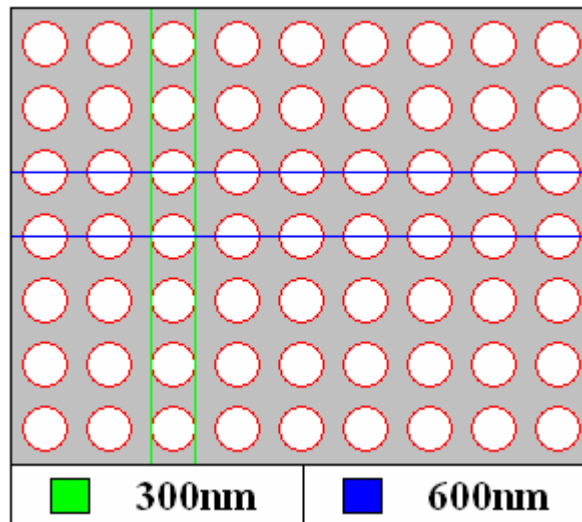
**Tabella 5.2** - Parametri del processo ad altissima risoluzione (VHRP).

per effettuare un processo ad altissima risoluzione (processo VHRP) in quanto è quello che è stato utilizzato in questo lavoro di tesi.

## **5.5 Esposizione**

L'esposizione consiste nella scrittura delle geometrie sul campione mediante il sistema di litografia elettronica presentato nel capitolo 2. Il nostro obiettivo è stato quello di realizzare dei cristalli fotonici nel visibile, quindi devono essere considerate lunghezze d'onda comprese nel range tra 400nm e 800nm. Si è supposto di voler definire un pattern

che presentasse delle strutture di diametro pari a 300nm e poste a 600nm l'una dall'altra (figura 5.3). Inizialmente è stato utilizzato un processo per grandi dimensioni (questo comporta che il  $\Delta LSB_x = 26nm$  e il  $\Delta LSB_y = 21nm$ ) in quanto vorremmo che le dimensioni del pattern fossero le più grandi possibili. Questo è necessario in quanto i dispositivi ottici presentano delle dimensioni dell'ordine di qualche millimetro. E' stato



**Figura 5.3** – Pattern da realizzare.

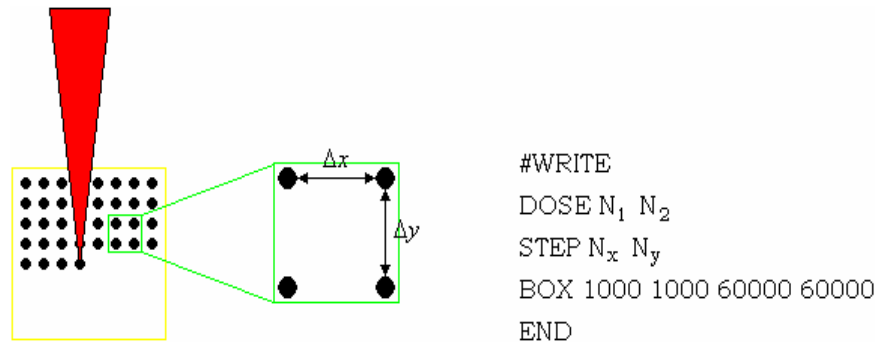
depositato sopra allo strato di ossido di silicio, un unico layer di resist con peso molecolare di 350kmw. Dopodichè, per riportare il pattern sul resist è stato pilotato il fascio di elettroni in modo da definire un rettangolo. Il fascio incidendo sulla superficie del campione introduce una zona di espansione circolare, quindi spostandolo di un opportuno passo in x ( $N_x$ ) e in y ( $N_y$ ) si è ottenuto il pattern richiesto. Il programma che è stato utilizzato per pilotare il fascio è riportato in figura 5.4, può essere generato da un qualsiasi editor e caricato successivamente nel master. Tenendo conto della distanza a cui devono trovarsi le varie strutture, si ricavano i parametri dello *STEP*:

$$N_x = \frac{600}{26} \cong 23 \quad (5.2)$$

$$N_y = \frac{600}{21} \cong 29 \quad (5.3)$$

Sono stati determinati a questo punto i valori da assegnare ai parametri della dose ( $N_1$  e  $N_2$ ) in modo e maniera da avere una corretta esposizione del pattern. Si è assunto





**Figura 5.4** – Programma utilizzato per pilotare il fascio di elettroni del SEM.

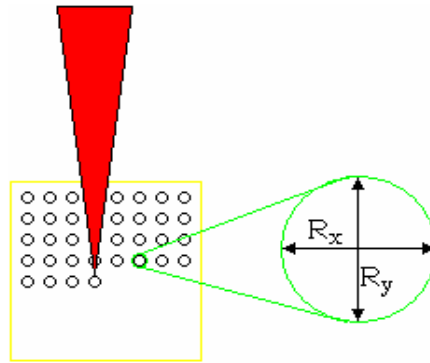
$N_2 = 0 [C/m^2]$ , il valore di  $N_1$  è stato trovato considerando il lavoro di ricerca fatto in precedenza per un bilayer di resist. In questo caso, infatti, assumendo:  $N_1 = 300 [C/m^2]$ ,  $N_2 = 0$ ,  $N_x = 3$  e  $N_y = 3$  si è osservata una esposizione corretta per una corrente  $I = 1,2 nA$ . Da queste considerazioni, assumendo che:

$$\frac{300}{3 \cdot 3} = \frac{N_1}{23 \cdot 29} \quad (5.4)$$

si è ricavato  $N_1$  applicando semplicemente la formula inversa:

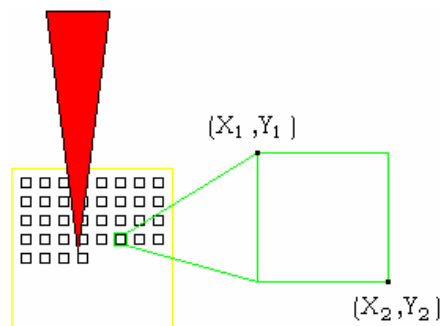
$$N_1 = \frac{300 \cdot 23 \cdot 29}{3 \cdot 3} \cong 22000 [C/m^2] \quad (5.5)$$

Quanto detto è corretto se si assume che la corrente sia uguale a quella considerata nel caso di un bilayer di resist. Il pattern che si è ottenuto non è omogeneo ed è sovra esposto, per correggere questi problemi si è provato a ridurre il valore di  $N_1$  ma senza avere esito positivo, quindi si è abbandonata questa filosofia di scrittura e si è passati ad utilizzare un programma scritto in linguaggio C (*cristal.c*). Il programma in questione, sfruttando una procedura preesistente, disegna sul pattern dei cerchi alla distanza e con la dose impostate dall'operatore. Inoltre viene lanciato dallo slave, perché se fosse caricato nel master potrebbe causarne il blocco. Infatti, anche solo per impressionare una superficie di  $100\mu m \times 100\mu m$  le strutture da disegnare sarebbero eccessive. Per fare in modo che ogni pixel impressionato presentasse un diametro di  $300nm$  si è assunto, all'interno della procedura per disegnare i cerchi,  $R_x = 5$  e  $R_y = 6$ . Il programma non tiene conto della dose, ma utilizza un altro parametro: il *tempo*, che risulta essere



**Figura 5.5** – Struttura circolare .

direttamente proporzionale con la corrente. Variando il valore del tempo i pattern che sono stati ottenuti erano sempre sovra esposti, quindi per trovare il valore che garantisse un'esposizione corretta si è provato a ridurre il valore della corrente passando da 1,2nA a 200pA. Questa variazione non ha permesso comunque di ottenere un'esposizione corretta, inoltre la rappresentazione di queste geometrie ha presentato dei problemi in quanto non si riuscivano ad ottenere dei cerchi perfetti, allora si è preferito passare a dei box generici del tipo riportato in figura 5.6. La funzione necessaria per disegnare queste strutture era già stata definita, quindi non è stato necessario implementarla. Come in precedenza si è provato a modificare il valore del parametro tempo non riuscendo però ad ottenere un pattern esposto correttamente, ma ottenendo sempre una sovra esposizione. Alla luce dei risultati ottenuti si è dedotto che non era conveniente continuare a ridurre il tempo perché il valore corretto doveva trovarsi in un intervallo piccolo e difficile da stimare. Per proseguire quindi si è ridotto ulteriormente il valore



**Figura 5.6** – Struttura rettangolare.

della corrente cambiando il tipo di processo: si è passati dal processo per grandi dimensioni a quello per piccole dimensioni. Utilizzare un processo per piccole dimensioni ha presentato sia dei vantaggi che degli svantaggi: è aumentata la risoluzione che si è ottenuta mentre si è ridotta notevolmente la superficie esposta essendo cambiato

il valore del  $\Delta LSB_x$  e del  $\Delta LSB_y$ . In questo caso, infatti,  $\Delta LSB_x = 2,6nm$  e  $\Delta LSB_y = 2,1nm$  quindi al massimo la superficie esposta risulta pari a:

$$\hat{x} : 2^{16} \cdot 2,6nm \cong 170\mu m$$

$$\hat{y} : 2^{16} \cdot 2,1nm \cong 138\mu m$$

Per ottenere una superficie maggiore si dovrebbero allineare più strutture tra loro. Questa operazione non è affatto banale in quanto si interviene difficilmente per via meccanica, a causa della cattiva risoluzione del sistema a disposizione, e perciò si deve intervenire per via software. A causa della complessità di questo argomento rimandiamo la sua trattazione al prossimo paragrafo. Contrariamente a quanto fatto in precedenza, sono stati depositi due layer di resist utilizzando il processo *VHRP* illustrato nella tabella 5.2. Per pilotare il fascio è stato utilizzato il programma riportato in figura 5.4 ma variando i parametri relativi alla dose e allo step in uno dei modi riportati nella tabella 5.3. Assumendo una corrente di 13,7pA si è potuto constatare che solo con la seconda e

Soluzione		1	2	3	4
Dose	$N_1$	40000	2200	30000	1800
	$N_2$	0	0	0	0
Step	$N_x$	300	40	300	40
	$N_y$	300	50	300	50

**Tabella 5.3**

quarta soluzione è stato ottenuto un pattern ordinato ed in fase. Queste soluzioni sono analoghe, l'unica cosa che le differenzia è la dose considerata che tuttavia risulta troppo bassa per ottenere un'esposizione corretta. Per risolvere il problema è stato aumentato il valore della dose in uno dei modi riportati nella tabella 5.4. L'ultima soluzione, quella cioè che utilizza un ingrandimento para a 100X, oltre a garantire un buon pattern, permette anche di ottenere una superficie di esposizione maggiore rispetto a quella ottenuta con il processo per piccole dimensioni, infatti risulta:

$$\hat{x} : 2^{16} \cdot 4 \cdot 2,6nm \cong 682\mu m$$

$$\hat{y} : 2^{16} \cdot 4 \cdot 2,1nm \cong 551\mu m$$

Per questo motivo le successive esposizioni sono sempre state effettuate con questo ingrandimento. A seguito di altre prove in cui sono state variate la dose e la corrente, si è trovato che l'esposizione corretta del pattern si ottiene per una corrente di 13pA e una dose di  $35000[C/m^2]$ . Una volta caricato nel master il programma necessario per

Soluzione		1	2	3	4
Ingrandimento		400X	400X	400X	100X
Dose	$N_1$	2500	3000	40000	40000
	$N_2$	0	0	0	0

**Tabella 5.4**

pilotare il fascio di elettroni, aver focalizzato il fascio su un difetto presente sul campione e aver impostato dal master il tipo d'ingrandimento, si è individuata la posizione, riferita rispetto all'angolo in alto a sinistra dove fare la scrittura e quindi il fascio elettronico ha impressionato pixel per pixel la zona voluta.

### **5.5.1 Allineamento meccanico di più strutture**

L'obiettivo che ci siamo prefissi è stato quello di ottenere più strutture della stessa forma allineate tra di loro come mostrato in figura 5.7. Il programma che viene utilizzato per ottenere un singolo pattern è quello riportato in figura 5.4 dove si è assunto che  $N_x = 40$



**Figura 5.7** – Allineamento di due strutture.

e  $N_y = 50$ . In questo frangente non ci siamo occupati della dose, che come si è visto in precedenza dipende dal valore della corrente assunta, ma abbiamo considerato che  $N_1$  e

$N_2$  siano tali da garantire un'esposizione corretta del pattern. Per realizzare le nostre geometrie si suppone di utilizzare un processo per piccole dimensioni, allora la superficie del pattern risulterà pari a:

$$\hat{x} : (60000 - 1000) \cdot 2,6nm = 153,4\mu m$$

$$\hat{y} : (60000 - 1000) \cdot 2,1nm = 123,9\mu m$$

Durante la scrittura, per ottenere l'allineamento della seconda struttura, ci si deve spostare di una quantità pari alla superficie del pattern meno la dimensione di una riga, in quanto vogliamo la perfetta sovrapposizione dei due pattern. Considerando il tipo di processo utilizzato, la dimensione di una riga risulta:

$$\hat{x} : 40 \cdot 2,6nm = 104nm$$

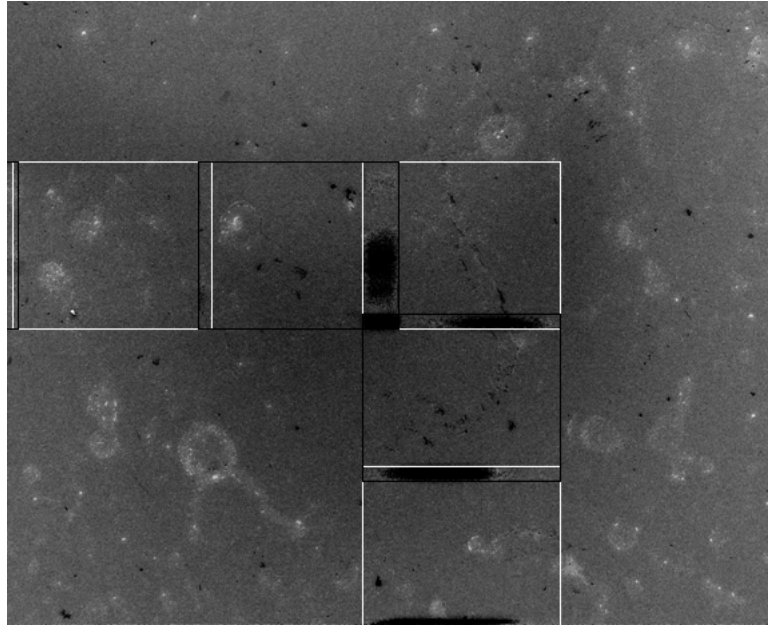
$$\hat{y} : 50 \cdot 2,1nm = 105nm$$

L'effettivo spostamento da considerare per ottenere l'allineamento meccanico con la struttura precedente dovrebbe quindi essere:

$$\hat{x} : 153400 + 104 = 153504 \cong 0,154LSB$$

$$\hat{y} : 123900 + 105 = 124005 \cong 0,124LSB$$

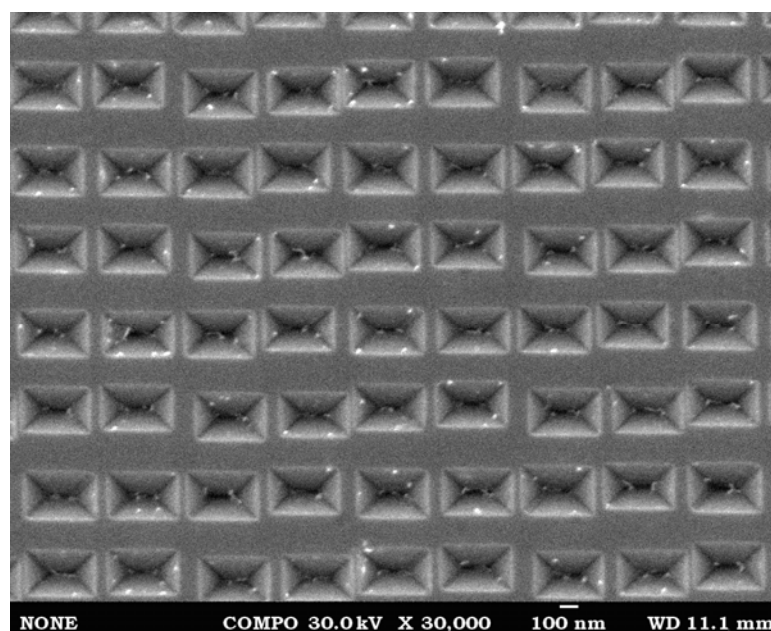
In realtà tale correzione non è sufficiente (figura 5.8) e successive prove (campione 737) per stimare la distanza corretta da considerare non hanno portato al rilevamento di tale valore. Questo ci fa concludere che l'allineamento meccanico a nostra disposizione non è utilizzabile e che l'unico modo per riuscire ad allineare più strutture sarebbe quello di procedere per via software. Considerando però che il tempo necessario per effettuare l'esposizione di un singolo pattern è pari a circa due ore, l'idea di sviluppare un programma per effettuare l'allineamento ha perso di interesse perché comunque per avere più strutture allineate tra loro occorrerebbe troppo tempo. Inoltre, è stato verificato che utilizzando un ingrandimento pari a 100X si ottiene un buon compromesso tra le soluzioni ottenute con i processi per piccole e grandi dimensioni garantendoci una giusta via di mezzo tra risoluzione e superficie del pattern .



**Figura 5.8** – Immagine relativa all’allineamento meccanico di più strutture analoghe.

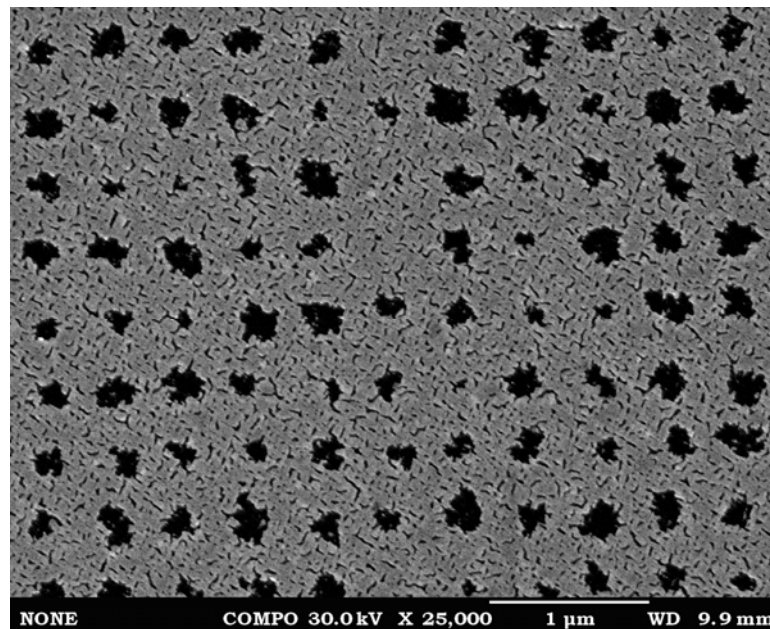
### **5.5.2 Effetto di caricamento**

Durante la scrittura del pattern, il fascio di elettroni incidendo sul campione causa la polarizzazione dello strato di ossido di silicio. Questo accade perché l’ossido di silicio si carica negativamente intrappolando gli elettroni e causando, durante l’esposizione della struttura successiva, la deviazione del fascio. Il risultato che si ottiene è quindi un pattern caratterizzato da strutture non allineate (figura 5.9). Per risolvere tale problema si



**Figura 5.9** – Esempio di effetto di polarizzazione.

è intervenuti evaporando un sottile film di materiale metallico al di sopra dello strato di ossido di silicio. Sono stati considerati due materiali: l'oro e l'alluminio. Nel primo caso sono stati evaporati 12nm di oro. Dopo l'esposizione e il successivo sviluppo, utilizzando una soluzione costituita da una miscela di  $KI$  (4,1g),  $I_2$  (1,652g) e *acqua deionizzata* (201ml) [3], si è fatto l'attacco del film di oro. La soluzione considerata presenta una velocità di 2nm/s, quindi dovendo attaccare 12nm, sono stati necessari 6s per arrivare allo strato di ossido di silicio. L'attacco è stato bloccato semplicemente con acqua deionizzata, dopodiché è stato fatto l'attacco dell'ossido ed è stato rimosso il resist. Osservando il campione al SEM (figura 5.10) si è notato che questo passo di processo non ha funzionato come si sperava, infatti le strutture riportate sul campione

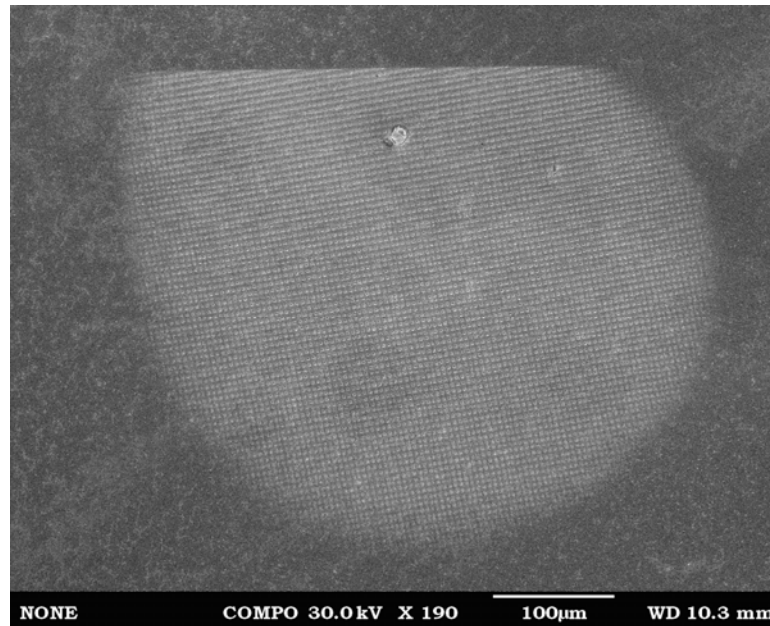


**Figura 5.10** – Immagine ottenuta dopo avere fatto l'attacco in BHF.

oltre a non essere allineate correttamente tra loro presentano una forma scorretta. Nel secondo caso sono stati evaporati 15nm di alluminio. Dopo l'esposizione e il successivo sviluppo è stato fatto l'attacco in BHF, come se il film di alluminio non fosse presente. Questo passo è critico poiché l'alluminio viene consumato molto velocemente dal BHF. Alla fine dell'attacco ci si è accorti che quasi tutto il materiale evaporato era stato consumato. Rimuovendo il resist ed osservando il campione con il microscopio ottico si è notato che il pattern era stato completamente distrutto, si era verificato un effetto analogo al lift-off. In conclusione dai risultati ottenuti con queste prove è possibile affermare che l'effetto di polarizzazione non può essere eliminato.

### **5.5.3 Correzione della dose sui bordi del pattern**

Da quanto detto nel capitolo 3 sappiamo che a causa dell'effetto di prossimità, la definizione del pattern risulta degradata e l'intensità di esposizione non uniforme. Questo comporta che il centro del pattern riceva un'esposizione diversa rispetto a quella dei bordi e degli angoli come si può vedere dalla figura 5.11. Dovremo perciò trovare il modo di modificare la dose in questi punti, in modo da ottenere un'esposizione la più



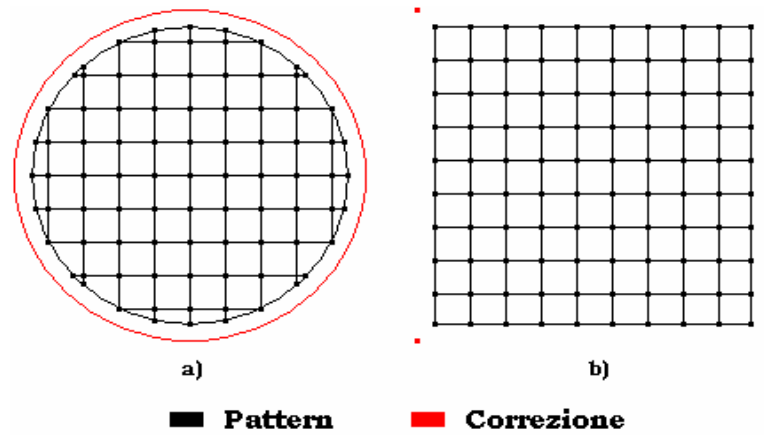
**Figura 5.11** – Vista complessiva del pattern senza correzione.

corretta possibile. Si è pensato quindi, una volta scelta la strategia di correzione più idonea, di fare un programma in Matlab che simulasse l'esposizione ricevuta da ogni singolo punto impressionato dal fascio del SEM, in modo da ottenere un valore indicativo che ci orientasse sulla dose da assegnare alla struttura di correzione.

### **5.5.4 Strategie di correzione**

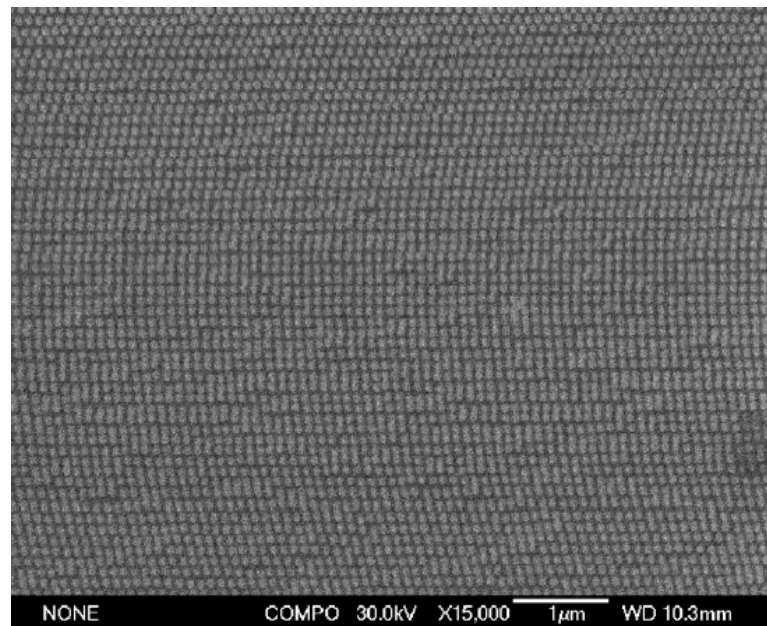
Per ottenere l'uniformità dell'esposizione del pattern potremmo agire sia modificandone la forma che il metodo di correzione. Durante l'analisi di questo problema si è ipotizzato di lavorare con due tipi possibili di pattern: circolare e quadrato (figura 5.12). L'idea di utilizzare dei pattern circolari (figura 5.13) sembra valida, soprattutto perché permetterebbe di sfruttare la simmetria circolare che è quella caratteristica del fascio. Tuttavia il pattern che si otterrebbe non potrebbe essere utilizzato per la fabbricazione di





**Figura 5.12** – Tecniche di correzione dell'esposizione sul bordo del pattern.

cristalli fotonici e perciò è necessario considerare una struttura quadrata o al massimo rettangolare. Dobbiamo a questo punto stabilire la tecnica di correzione che si vuole adottare. La strategia a cui si è pensato, e che poi si è rivelata ottima, prevede di aggiungere al pattern quadrato quattro punti posti in prossimità dei suoi vertici (figura 5.12b). Questi punti devono presentare una dose talmente elevata che la sovraesposizione che ne consegue permetta di correggere le zone del pattern poco esposte.



**Figura 5.13** – Pattern circolare [2].

L'ultima cosa che rimane da valutare è il valore della dose da assegnare a questi punti. Questo valore, come accennato in precedenza, si determina sfruttando un programma in Matlab che simula l'esposizione ricevuta da ciascun punto appartenente al pattern, colpito dal fascio elettronico del SEM.

### 5.5.5 Programma in Matlab

L'obiettivo del programma sviluppato è quello di ottenere una stima, riscontrabile con le prove fatte in laboratorio, della dose da assegnare ai box esterni per correggere l'esposizione sul bordo. Ciascun punto che viene colpito dal fascio del SEM ha un'intensità di esposizione che presenta una forma data dalla seguente funzione:

$$f(r) = \frac{1}{\pi \cdot \alpha^2} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\alpha^2}\right) + \frac{\eta}{\pi \cdot \beta^2} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\beta^2}\right) + \frac{\eta'}{\pi \cdot \gamma^2} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\gamma^2}\right) \quad (5.6)$$

La (5.6) descritta nel capitolo 3 (modello tri-gaussiano) è caratterizzata dalla presenza di tre componenti che rappresentano i fenomeni di forward e back scattering. Nella simulazione del pattern non è stato possibile considerare il numero reale di punti che lo costituiscono, perché la matrice risultante che li rappresenta supera di gran lunga la memoria del computer. Per questo motivo è stata considerata semplicemente una matrice 9x9. La funzione implementata su Matlab è il risultato di un prodotto vettoriale formato da un vettore in x ( $f(x)$ ) per un vettore in y ( $f(y)$ ), che dà come risultato una matrice z che è funzione di (x, y); quindi la vera funzione di esposizione è la seguente:

$$f_i(x) = \frac{\sqrt{t \cdot I}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_1} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x_i)^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{\sqrt{t \cdot I \cdot \eta}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x_i)^2}{2\sigma_2^2}\right) + \frac{\sqrt{t \cdot I \cdot \eta'}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_3} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x_i)^2}{2\sigma_3^2}\right) \quad (5.7)$$

$$f_i(y) = \frac{\sqrt{t \cdot I}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_1} \cdot \exp\left(-\frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{\sqrt{t \cdot I \cdot \eta}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left(-\frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_2^2}\right) + \frac{\sqrt{t \cdot I \cdot \eta'}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_3} \cdot \exp\left(-\frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_3^2}\right) \quad (5.8)$$

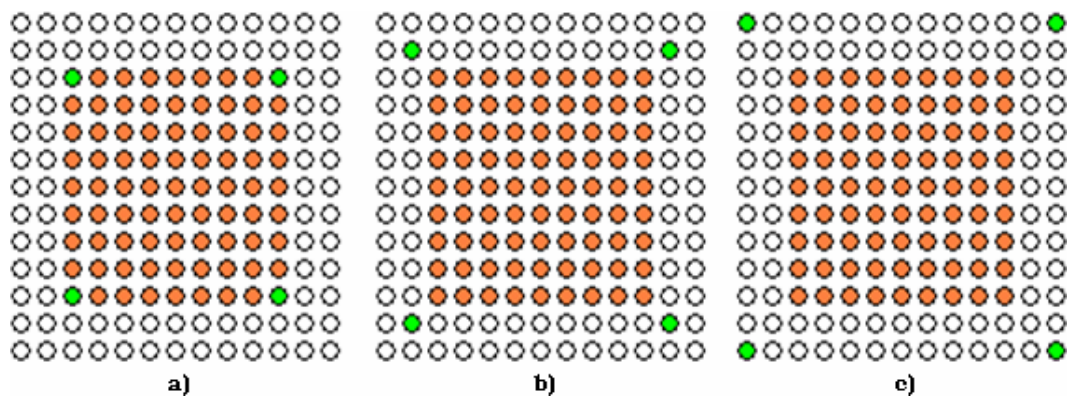
$$z = f(x)' \cdot f(y) \quad (5.9)$$

dove  $f(x)$  e  $f(y)$  rappresentano la somma delle componenti  $f_i$  di tutti i punti appartenenti al pattern,  $t$  rappresenta il tempo di permanenza del fascio su un singolo punto della matrice (il suo valore si ottiene dalla (2.1)) e  $I$  è la corrente del fascio. Da [1] sappiamo che  $\sigma_1 = 10nm$ ,  $\sigma_2 = 90nm$ ,  $\sigma_3 = 250nm$ ,  $\eta = 0,4nm$  e  $\eta' = 0,01nm$ . Graficando il risultato ottenuto con la (5.9) si ottiene l'andamento dell'intensità di esposizione della struttura in esame. Il programma prevede inoltre di rappresentare i quattro punti necessari alla correzione. Nelle simulazioni, i cui risultati sono riportati nel

paragrafo successivo, i punti di correzione vengono spostati di una distanza unitaria lungo le diagonali del pattern. Ogni volta che tali punti sono stati spostati, sono state considerate dosi diverse fino a trovare la dose e la posizione che permettono di ottenere un pattern corretto.

### **5.5.6 Risultati delle simulazioni**

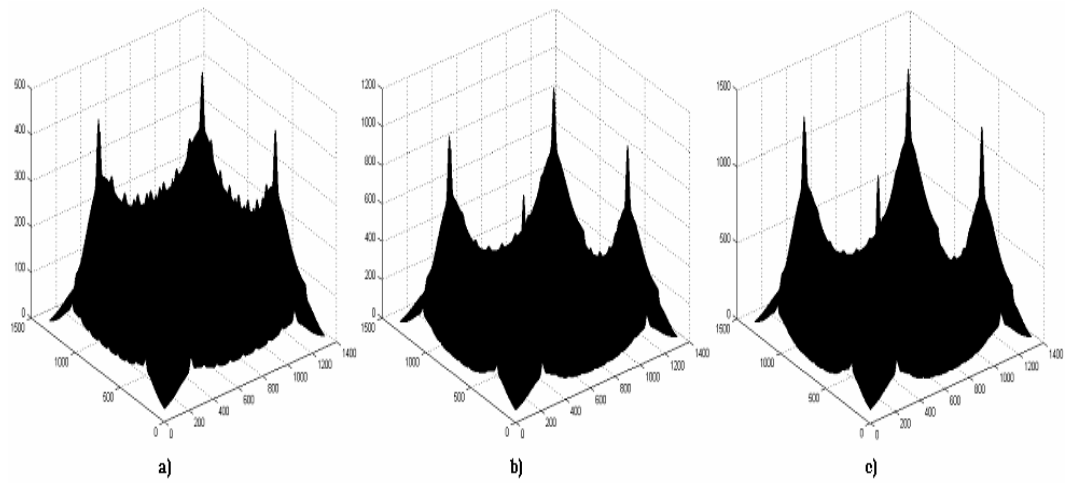
Inizialmente è stato assunto che i punti di correzione coincidessero con i vertici della struttura (figura 5.14a) e successivamente si sono spostati di uno o due punti da tale



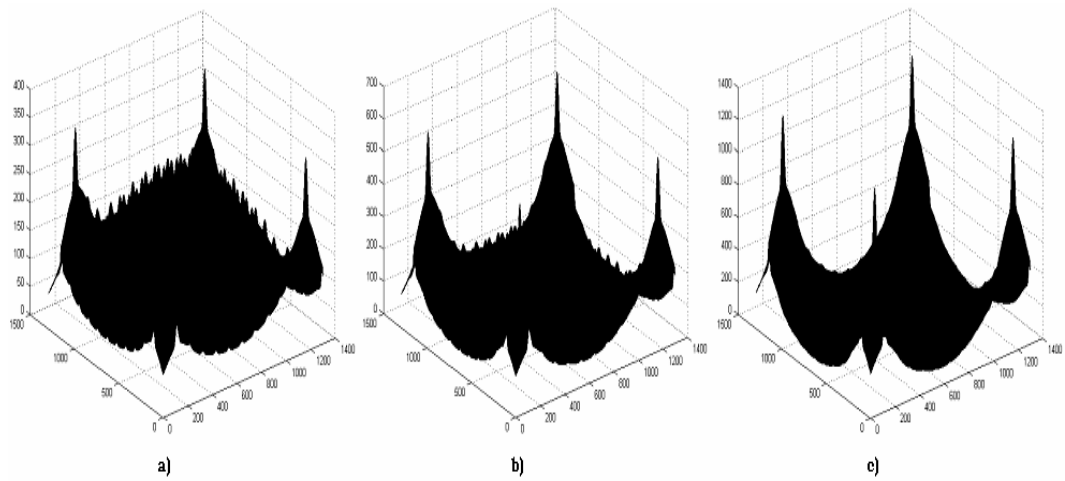
**Figura 5.14** – Possibili posizioni dei punti di correzione.

posizione (figura 5.14b e 5.14c). In ciascuno di questi casi sono state fatte diverse prove assumendo dosi differenti per i punti di correzione. In figura 5.15 è riportato il caso in cui i punti coincidano con i vertici del pattern; in questo caso si nota che, anche con un  $k^4$  piccolo, si ha una sovra esposizione sul centro del pattern e quindi per ottenere un'esposizione corretta sono stati spostati da tale posizione. In figura 5.16 i punti di correzione sono stati messi ad una distanza unitaria dai vertici della struttura; come si vede dalle immagini pur essendo migliorata la situazione, i punti di correzione si trovano ancora troppo vicino al pattern causandone la sovra esposizione. In fine, come mostrato dalla figura 5.17, si è assunto che i punti di correzione fossero posti ad una distanza pari a due unità dai vertici della struttura. Questa soluzione permette di ottenere la correzione cercata, come si vede dalla figura 5.17c ottenuta assumendo un valore di  $k$  pari a 6.

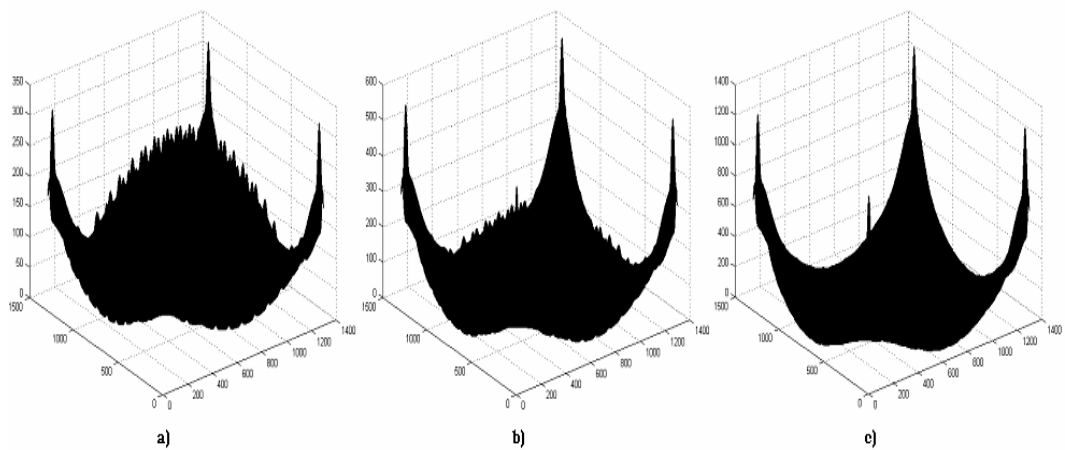
<sup>4</sup>  $k$  è la variabile che indica quante volte la dose dei punti esterni è più grande rispetto a quella della struttura.



**Figura 5.15** – I punti di correzione sono posizionati sui vertici del pattern e la loro dose è proporzionalmente crescente in base all'indice delle immagini: a)  $k=3$ , b)  $k=4$ , c)  $k=6$ .



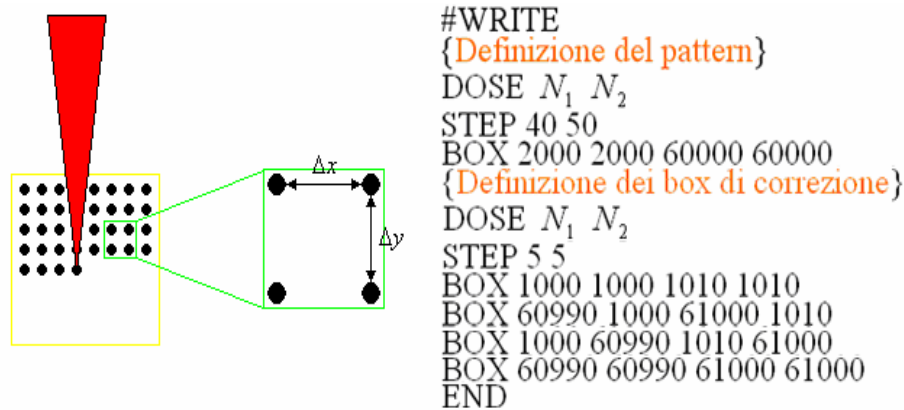
**Figura 5.16** - I punti di correzione sono ad una distanza unitaria dai vertici del pattern e la loro dose è proporzionalmente crescente in base all'indice delle immagini: a)  $k=3$ , b)  $k=4$ , c)  $k=6$ .



**Figura 5.17** – I punti di correzione sono ad una distanza pari a due unità dai vertici del pattern e la loro dose è proporzionalmente crescente in base all'indice delle immagini: a)  $k=3$ , b)  $k=4$ , c)  $k=6$ .

### 5.5.7 Risultati sperimentali

Il programma utilizzato per effettuare la correzione sui bordi del pattern, è riportato in figura 5.18. Tramite questo programma vengono riportate sul campione le geometrie



**Figura 5.18** – Programma utilizzato per il pattern e i box di correzione.

illustrate nella figura 5.19. Dalle simulazioni fatte con Matlab sembrerebbe che una dose sei volte maggiore rispetto a quella del pattern permetterebbe di ottenere la correzione sul bordo. Per verificarlo, fissata una corrente di 13,8pA, si è assunto per il pattern  $N_1 = 33000 [C/m^2]$  e  $N_2 = 0 [C/m^2]$ , mentre per i box di correzione  $N_1 = 60000 [C/m^2]$  e  $N_2 = 5 [C/m^2]$ . Con questi valori, ricordandosi che

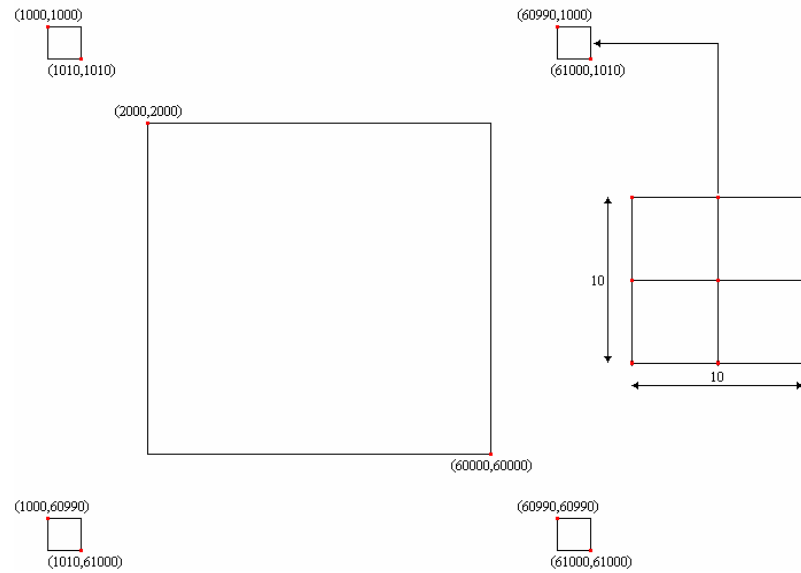
$$D = N_1 + N_2 \cdot 2^{16} \quad (5.10)$$

si trova che la dose dei box di correzione è pari a  $387680 [C/m^2]$  e che quindi risulta quasi dodici volte più grande di quella assunta dal pattern, ciò nonostante osservando il campione al SEM si è potuto constatare che tale valore non è sufficiente per ottenere la correzione. Questo è accaduto perché la dimensione della matrice nella realtà è maggiore di quella considerata nella simulazione. Infatti, tenendo conto che il box che descrive il pattern è definito tra 2000 e 60000, e che i passi in x e in y sono rispettivamente 40 e 50, si ricava:

$$\hat{x} : \frac{60000 - 2000}{40} \cong 1450 \text{ punti} \quad (5.11)$$

$$\hat{y} : \frac{60000 - 2000}{50} \cong 1160 \text{ punti} \quad (5.12)$$

Quindi la matrice reale è una 1450x1160. Da una semplice proporzione si può ricavare il valore della dose da assegnare ai box di correzione. Invece di portare avanti i conti per  $x$  e  $y$ , si è considerato il caso peggiore, cioè quello che prevede di utilizzare il numero maggiore di punti. Il pattern che verrà considerato sarà quindi quadrato e le sue



**Figura 5.19** – Rappresentazione schematica del pattern progettato.

dimensioni saranno di 1450x1450. Tenendo conto che per una matrice 9x9 la dose da assegnare ai box di correzione per ottenere un'esposizione corretta è sei volte maggiore rispetto a quella del pattern, nel caso in cui si voglia sapere la dose da considerare per una matrice 1450x1450 sarà sufficiente impostare la seguente relazione:

$$9 : 6 = 1450 : x \quad \rightarrow \quad x = 1450 \cdot \frac{6}{9} \cong 967 \quad (5.13)$$

dove  $x$  rappresenta il rapporto che deve esistere tra la dose del pattern e quella dei box di correzione. Per ottenere il valore della dose  $D'$  che devono assumere i box di correzione per ottenere un'esposizione corretta sui bordi del pattern, si deve moltiplicare  $x$  alla dose utilizzata per esporre il pattern:

$$D' = 33000 \cdot 967 = 31911000 \quad (5.14)$$

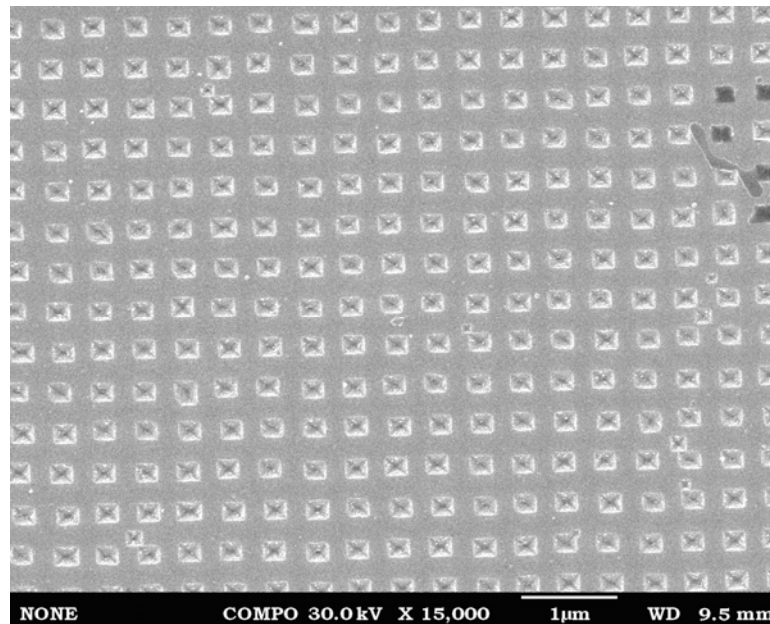
tenendo conto della (5.10) e assumendo  $N_1 = 60000 [C/m^2]$ , si ricava che  $N_2 = 486 [C/m^2]$ . Questo sarebbe il valore della dose che dovrebbero assumere i box

di correzione nel caso in cui fossero formati da un solo punto, ma nella realtà questi box sono delle matrici 3x3 e quindi sono costituiti da nove punti. Il valore corretto di  $N_2$  si otterrà perciò dividendo il valore trovato precedentemente per nove, quindi  $N_2 = 54 [C/m^2]$ . Questo valore non è corretto in realtà, perché nei calcoli che abbiamo fatto non si è tenuto di conto dell'effettiva distanza tra il pattern e i box di correzione. Per questo motivo sono stati considerati dei valori maggiori della dose ( $N_2$ ). Nella

	I (pA)	14,5	15,2
Pattern	$N_1$	32000	30000
	$N_2$	0	0
Box	$N_1$	60000	60000
	$N_2$	100	300

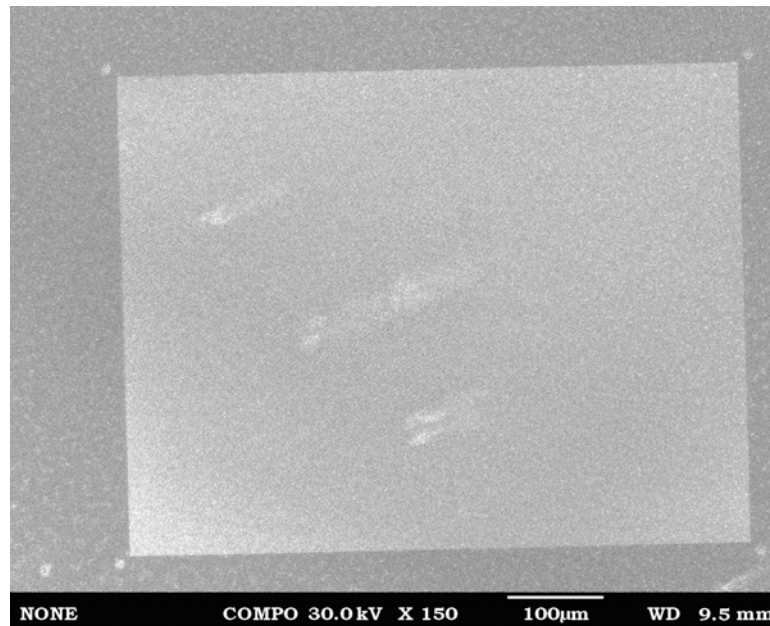
**Tabella 5.5** – Valori che permettono la riuscita del processo di correzione.

tabella 5.5 sono stati riportati i valori grazie ai quali è stata verificata la riuscita del processo di correzione. Inoltre, sono state riportate qui di seguito le immagini del pattern ottenute con il processo di correzione. In figura 5.20 è riportata l'immagine della vista in



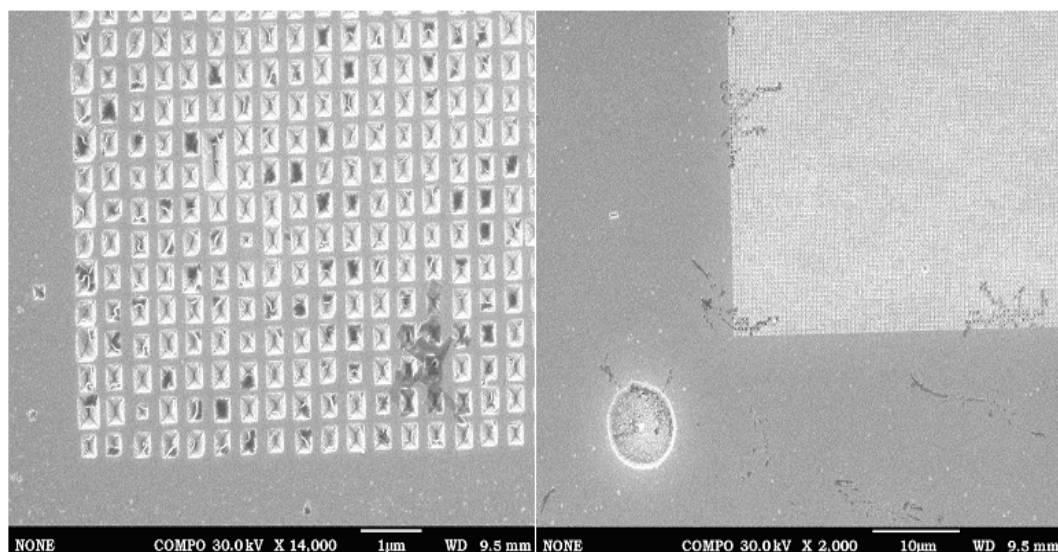
**Figura 5.20** – Vista in pianta della zona centrale del pattern con correzione.

pianta della zona centrale del pattern, mentre in figura 5.21 è riportata la vista in pianta di tutto il pattern. Come si può notare dall'immagine, il pattern presenta una forma



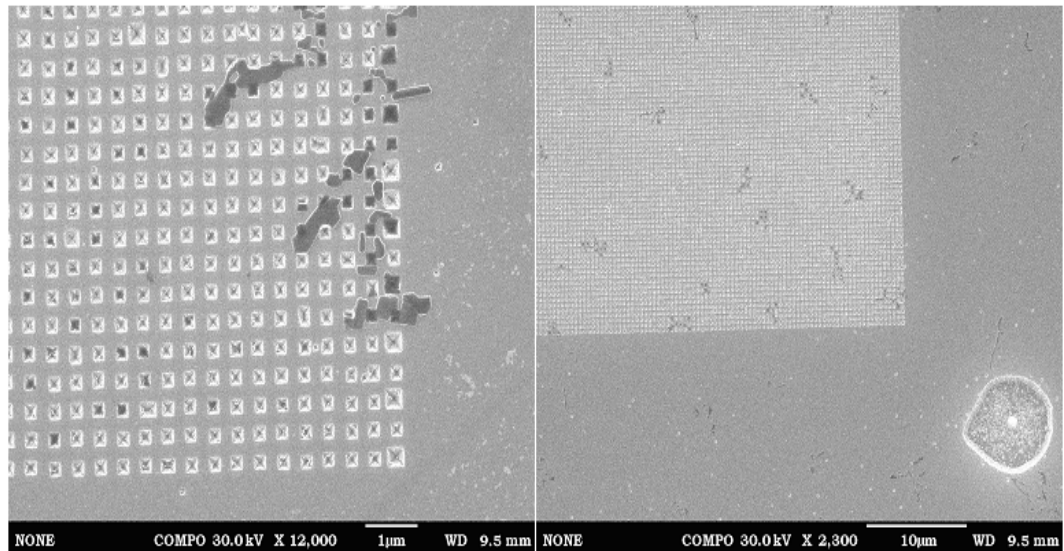
**Figura 5.21** - Vista in pianta di tutto il pattern con correzione.

rettangolare come era stato assunto in fase di progetto, inoltre è possibile vedere la correzione che è stata fatta. Infatti, si notano ai lati del pattern i box di correzione; la loro forma è di tipo sferico poiché la dose che gli è stata assegnata è tale da sovra esporli. In figura 5.22 è riportata l'immagine in dettaglio della parte a sinistra in basso del pattern. Da questa immagine si nota come il pattern risulti ben definito anche nell'angolo (figura 5.22 a sinistra) e come il box di correzione risulti sovra esposto (figura 5.22 a destra). In figura 5.23 e 5.24 sono riportate le immagini in dettaglio negli angoli in basso e in alto a destra del pattern; come nel caso precedente queste immagini confermano la buona riuscita della correzione.

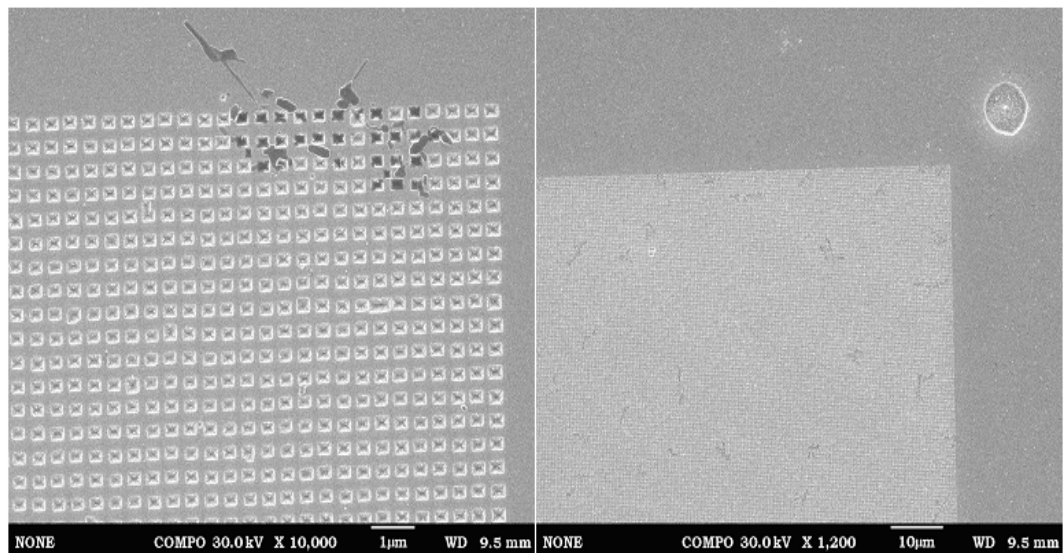


**Figura 5.22** – Vista in dettaglio della parte a sinistra in basso del pattern con correzione.





**Figura 5.23** - Vista in dettaglio della parte a destra in basso del pattern con correzione.



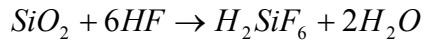
**Figura 5.24** - Vista in dettaglio della parte a destra in alto del pattern con correzione.

## **5.6 Sviluppo**

Una volta esposto, il resist viene sviluppato con una soluzione di MIBK (*MetilIsoButilKetone*) e isopropanolo, che provvede a rimuovere il resist laddove è stato raggiunto dal fascio elettronico, dato che è positivo. A seconda della concentrazione della soluzione e del tempo di sviluppo si ottengono risultati diversi riguardo a contrasto e qualità della superficie. Nel caso di un processo VHRP la soluzione è IPA:MIBK, 3:1 in volume ed il tempo è pari a 30 secondi.

### **5.7 Attacco per l'ossido di silicio (BHF)**

L'attacco chimico più comune per l'ossido di silicio è l'acido fluoridrico. Tale sostanza agisce da agente complessante e reagisce con l'ossido a formare un composto solubile in acqua. La reazione è la seguente:

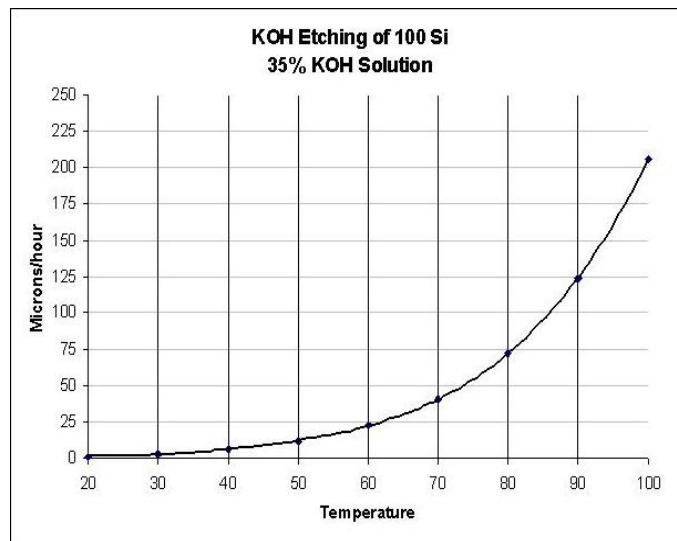


In numerose applicazioni, in particolare laddove si intende mascherare l'ossido con il resist, questa soluzione risulta inutilizzabile poiché molto aggressiva verso il resist stesso. Si preferisce in questi casi impiegare una soluzione di acido fluoridrico e fluoruro di ammonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), meglio nota come *buffered HF* (BHF). In questo modo inoltre l'attacco dell'ossido diviene più controllabile. La soluzione impiegata nel presente lavoro di tesi è costituita da: 150,06g di  $\text{NH}_4\text{F}$ , 36,3g di acqua demonizzata e 27,9g di HF al 48%. La velocità di attacco dipende criticamente dalla temperatura e perciò, non lavorando a temperatura ambiente, si deve caratterizzare l'attacco ogni volta. Per fare questo è sufficiente utilizzare dei campioni di ossido che presentano lo stesso spessore di quello su cui verrà riportato il pattern e verificare il tempo necessario alla totale rimozione di questo strato.

### **5.8 Attacchi anisotropi wet (KOH)**

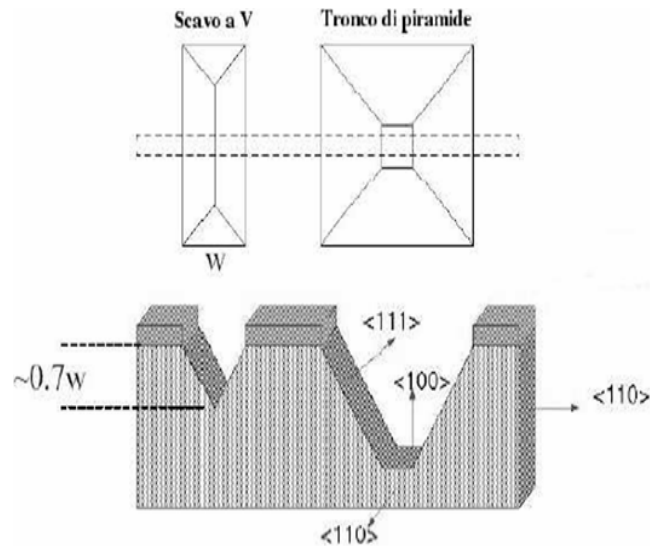
Gli attacchi anisotropi hanno la caratteristica di attaccare il materiale cristallino molto più velocemente in una certa direzione rispetto ad un'altra, risentono però di una certa lentezza ( $\leq 1\mu\text{m}/\text{min}$ ) e richiedono di essere riscaldati. Tutte queste caratteristiche sono vantaggiose nel caso in cui si lavori su scala nanometrica, perché ciò ne permette un miglior controllo. Come per gli attacchi isotropi i tempi sono dipendenti dalla temperatura, ma non lo sono molto dall'agitazione. Tra gli attacchi anisotropi wet del silicio, il più comunemente usato è il KOH diluito in acqua. In figura 5.25 è riportato l'andamento dello spessore di silicio (100) attaccato da una soluzione di KOH al 35% in un'ora, al variare della temperatura. Alcuni additivi sono impiegati per aumentare o diminuire la velocità di attacco: tra questi l'isopropanolo rallenta l'attacco, mentre il pirocatecolo l'accelera. Dato che il tempo di attacco è legato alla reazione è dipendente dalla temperatura ed aumenta con essa, mentre tende a diminuire la rugosità delle

superfici attaccate. La direzione cristallina è molto importante per la velocità di attacco e disallineamenti di appena un grado possono determinarne variazioni significative. Inoltre si possono avere fronti di attacco diversi (verticali o inclinati). In questo senso è quindi fondamentale conoscere la direzione di clivaggio del campione e allineare con precisione il campione in fase di litografia. Considerando le convenzioni adottate per i wafer (100), che sono quelli impiegati in questo caso, il flat maggiore indica la direzione [110], mentre quello minore indica il tipo di drogaggio del substrato. I campioni vengono clivati lungo i piani {110}, quindi i lati sono allineati alla direzione [110]. A



**Figura 5.25** - Velocità di attacco del silicio in funzione della temperatura.

seconda della forma e dell'allineamento dei lati del pattern realizzato sul campione è possibile avere condizioni di attacco diverse. La figura 5.26 mostra come, con un semplice pattern rettangolare con i lati lungo la direzione [110], è possibile evidenziare la presenza dei piani {111} che realizzano i fronti inclinati e costituiscono le direzioni verso le quali l'attacco praticamente si arresta per effetto della sua notevole lentezza. Al contrario i piani {100} vengono attaccati velocemente (tronco di piramide) finché l'attacco non si arresta (formazione dello scavo a V). L'inclinazione dei fronti è pari a  $54,74^\circ$ . L'attacco viene realizzato immergendo il campione nella soluzione acquosa presente all'interno di un becker tenuto in un bagno termostato alla temperatura di  $43^\circ\text{C}$ . Non essendo critico per il nostro lavoro questo passo di processo abbiamo considerato un tempo di attacco pari a 5' (in realtà basterebbe un minor tempo). Il mascheramento è ottenuto con l'ossido. Sebbene esso risenta significativamente

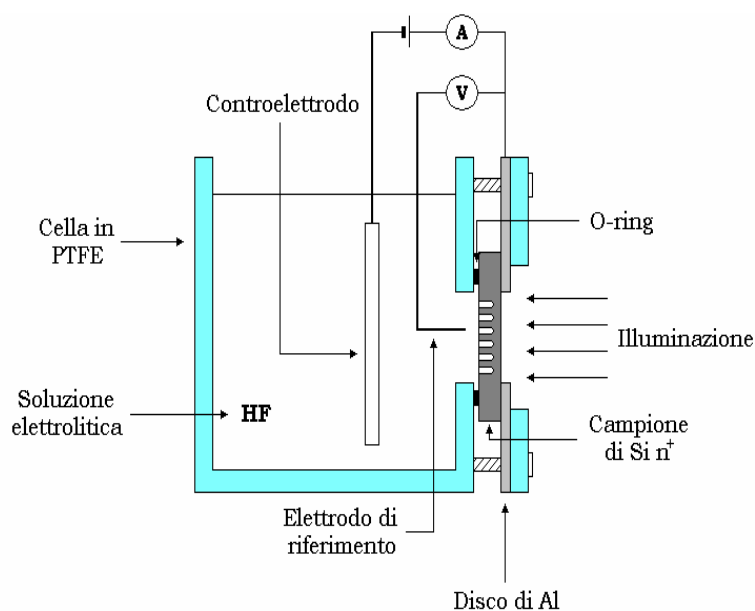


**Figura 5.26** –Tipi di scavi ottenibili dall’attacco in KOH.

dell'effetto del KOH i tempi sono sempre sufficientemente ridotti da far sì che questo non venga rimosso: lo spessore di silicio da attaccare è confrontabile con quello dell'ossido, ma la velocità di attacco del primo è molto maggiore.

## **5.9 Set-up per anodizzazioni**

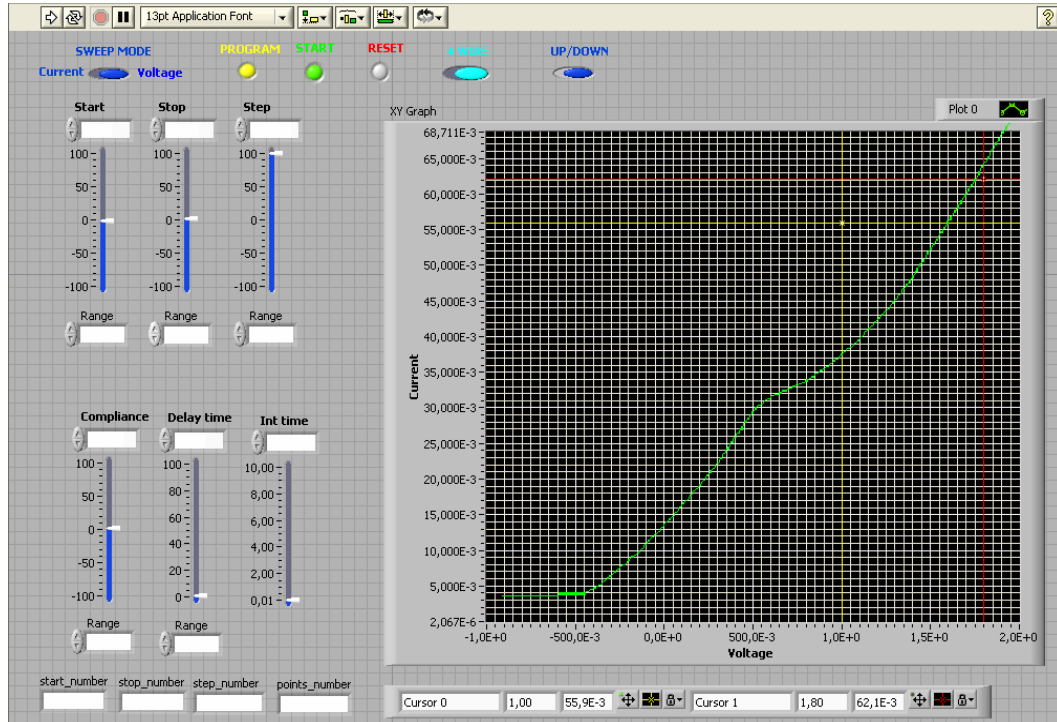
La cella elettrochimica utilizzata, illustrata in figura 5.27 ha un volume di circa  $400\text{ cm}^3$  ed è realizzata in PTFE (*PoliTetraFluoroEtilene*) poiché tale materiale è inerte rispetto all'acido fluoridrico presente nella soluzione di anodizzazione. Per agitare efficacemente la soluzione e favorire lo smaltimento di bolle di idrogeno, che si formano in seguito alla reazione sulla superficie del campione di silicio, è stata posta sul fondo della cella un'ancoretta di materiale magnetico. Tale oggetto è rivestito di teflon al fine di impedirne l'attacco da parte dell'acido fluoridrico. Ponendo la cella sopra uno stirrer, cioè una piastra contenente degli avvolgimenti che danno origine ad un campo magnetico rotante, si può far ruotare l'ancoretta alla velocità desiderata. In tal modo viene favorita la diffusione nei pori dei reagenti in soluzione, migliorando l'omogeneità dello spessore dello strato macroporoso in formazione. Su un lato della cella è presente un'apertura di forma circolare in corrispondenza della quale viene alloggiato il campione. Per la tenuta stagna è utilizzato un o-ring, cioè una guarnizione a sezione circolare in viton, posto a contatto con il campione. Un disco in alluminio inserito su un supporto sferico in PTFE realizza il contatto sul retro del campione; esso è munito di un foro centrale, coassiale rispetto a quello della cella e all'o-ring, per consentire



**Figura 5.27** – Rappresentazione schematica della cella utilizzata per fare le anodizzazioni.

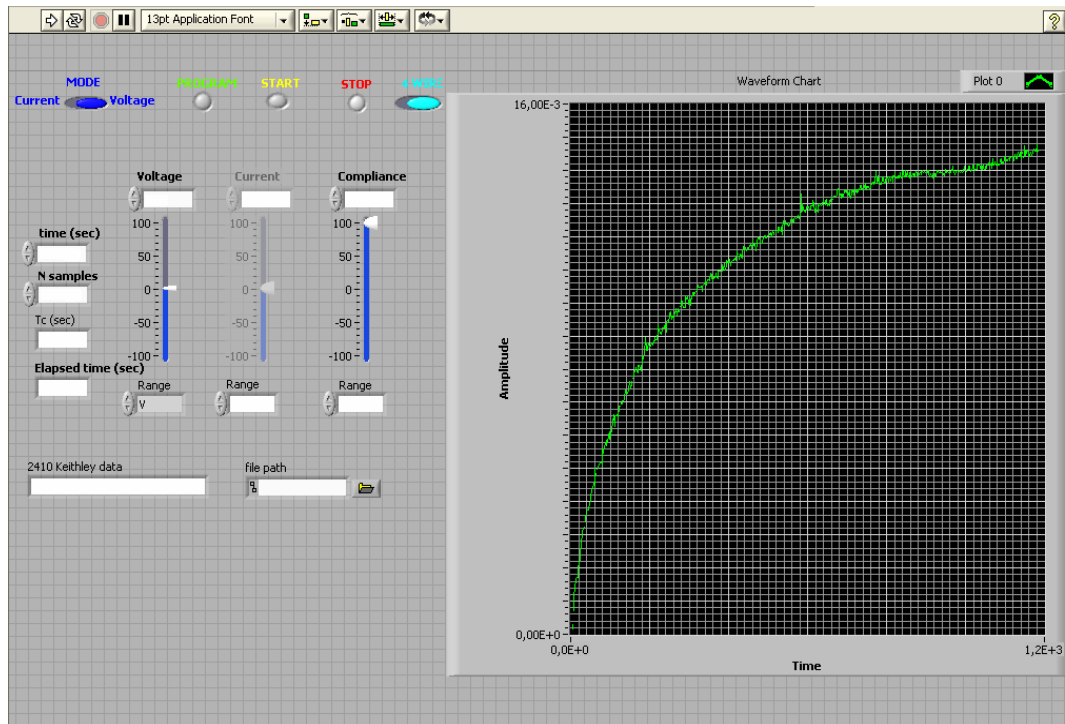
eventualmente l'illuminazione del back del campione. Tale foro è inoltre svasato, in maniera tale da non produrre zone d'ombra sul campione. Il supporto è fissato su dei perni con tre viti a farfalla; questo ultimo processo è critico: le tre viti a farfalla devono essere strette poco per volta a turno, in maniera da sottoporre la superficie del campione ad una pressione circa uniforme. Qualora ciò non avvenga, il campione si rompe. Se le viti non sono strette a sufficienza il contatto con il disco di alluminio è aleatorio e ciò si ripercuote sulla stabilità della corrente in fase di anodizzazione. Il contatto fra il campione e il disco deve essere infatti uniforme, per rendere tale anche la distribuzione di corrente. L'area del campione esposta all'attacco è di  $0,63\text{ cm}^2$  circa ed è definita dall'o-ring di tenuta nei confronti della soluzione. Il sistema di connessioni elettriche richiama il metodo di misura a quattro contatti, questo permette di non considerare le resistenze dei contatti e quelle degli strumenti di misura. Il Source-Meter è un Keithley 2410 e fornisce la tensione di anodizzazione  $V$  tra l'elettrodo di lavoro, cioè il campione di silicio, e l'elettrodo di riferimento, costituito da un filo di platino. Inoltre, tale strumento misura la corrente che scorre nel sistema. Il materiale impiegato per la realizzazione degli elettrodi è il platino, poiché risulta inerte in soluzioni contenenti acido fluoridrico e non presenta formazione di monostrati di adsorbimento o di passivazione sulla propria superficie, evitando così degli shift non controllabili di tensione. La corrente  $I$  si richiude sullo strumento a partire dal controelettrodo, realizzato da un disco di platino. Il controelettrodo è posto parallelamente al campione a distanza sufficiente da permettere all'elettrodo di riferimento di fraporsi fra di essi. Il sistema è

collegato ad un PC. Per ottenere la caratteristica  $I$ - $V$  del sistema Si-HF si può impostare, tramite il pannello di controllo della strumentazione riprodotto virtualmente sul monitor del PC attraverso il software Labview (figura 5.28), uno sweep di tensione  $V$  o di



**Figura 5.28** - Pannello di controllo della strumentazione, riprodotto virtualmente sul monitor del PC attraverso il software Labview, utilizzato per ottenere la caratteristica  $I$ - $V$ .

corrente  $I$  da un valore minimo ad un valore massimo (caratteristica diretta) e verificare, in corrispondenza di questo range, i valori assunti dalla corrente  $I$  o dalla tensione  $V$ . Acquisita la caratteristica del sistema per un dato substrato di silicio e una data soluzione elettrolitica, è importante rilevare i valori di  $I_{PS}$  e  $V_{PS}$ . Noti questi dati si può procedere all'anodizzazione di campioni per la formazione di strati macroporosi, impostando sul pannello virtuale di controllo la tensione o la corrente di etching e il tempo di anodizzazione. Durante l'attacco l'andamento della corrente  $I$  o della tensione  $V$  in funzione del tempo oltre ad essere disponibile istante per istante sul display del Source-Meter, è tracciato anche sul monitor del PC, grazie alla riproduzione virtuale del sistema di misura. In figura 5.29 è riportato l'andamento della tensione in funzione del tempo ottenuto impostando un valore della corrente minore di quello di electropolishing ( $I < I_{PS}$ ). Il PC è infatti dotato di un'apposita scheda con interfaccia IEEE-488 il cui software di controllo gestisce l'handshaking e le comunicazioni con il Source-Meter.

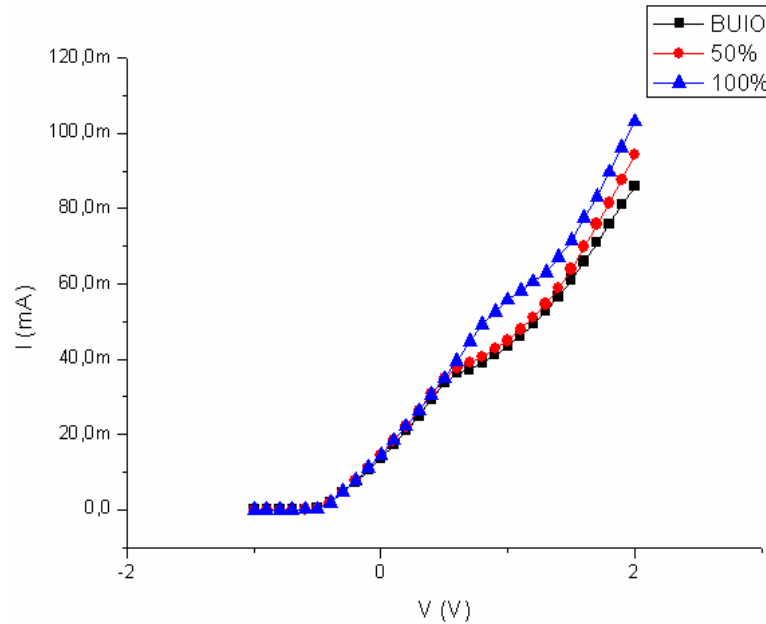


**Figura 5.29** - Pannello di controllo della strumentazione, riprodotto virtualmente sul monitor del PC attraverso il software Labview, utilizzato per ottenere l'andamento della tensione o della corrente in funzione del tempo.

## **5.10 Anodizzazioni e caratteristiche ottenute**

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati wafer di silicio CZ di tipo  $n^+$  con orientazione (100), resistività  $< 0,004\Omega \cdot cm$  e spessore di  $675 \pm 20\mu m$ . Per effettuare la crescita di uno strato di silicio macroporoso è necessario inizialmente caratterizzare il sistema Si-HF. La presenza sopra ai wafer di un sottile strato di ossido nativo ci ha costretto ad effettuare un attacco in BHF della durata di poche decine di secondi, in questo caso il tempo di attacco non è un parametro critico perciò si potrebbe considerare anche un tempo maggiore. Il primo passo da fare consiste nel pulire la cella elettrochimica descritta in precedenza. La cella deve essere quindi lavata in acqua deionizzata e asciugata in modo da non contaminare la soluzione di attacco, che in questo caso era costituita da una miscela di HF (60,416g),  $H_2O$  deionizzata (448g) e SLS (Sodium Lauryl Sulfate, 0,5g). Dopo aver montato la cella, questa deve essere riposta sullo stirrer e collegata con gli strumenti di misura. Successivamente deve essere versata al suo interno la soluzione elettrolitica e lanciato il programma *2410\_sw\_iv* che permette di ottenere le caratteristiche del sistema Si-HF. Per generare le lacune necessarie all'attacco del silicio  $n^+$ , la superficie posteriore del campione è stata

inizialmente illuminata mediante una lampada alogena ottenendo le caratteristiche riportate in figura 5.30. All'accensione della lampada al regime nominale, ha inizio un opportuno sweep di tensione  $V$ , applicato tra il contatto anodico e l'elettrodo di



**Figura 5.30** – Caratteristiche I-V ottenute.

riferimento; contemporaneamente ha luogo l'acquisizione della corrispondente corrente  $I$ , prelevata tramite il contro elettrodo. In particolare, al sistema Si-HF viene applicata una tensione a gradinata da un valore minimo ad un valore massimo. Ciascuno step di tensione della gradinata,  $V_{step}$ , ha una durata corrispondente al *delay time*, impostabile dalla console sullo strumento virtuale e alla fine del quale avviene l'acquisizione del valore di corrente che in tale istante fluisce attraverso il sistema. I campioni di corrente così acquisiti vengono mediati alla fine dello sweep di tensione, in base all'*integration time* impostato, in modo da fare opera di smoothing sulla curva  $I-V$  acquisita. I parametri utilizzati per ottenere la caratteristica  $I-V$  sono riportati in tabella 5.6. Dalla caratterizzazione di questo tipo di substrato si è giunti alla conclusione che la lampada

Start (A-V)	Stop (A-V)	Step (mV)	Compliance (A-V)	Delay time (s)	Int time
-1	2	100	1	1	0,01

**Tabella 5.6** – Parametri utilizzati per ottenere la caratteristica  $I-V$ .

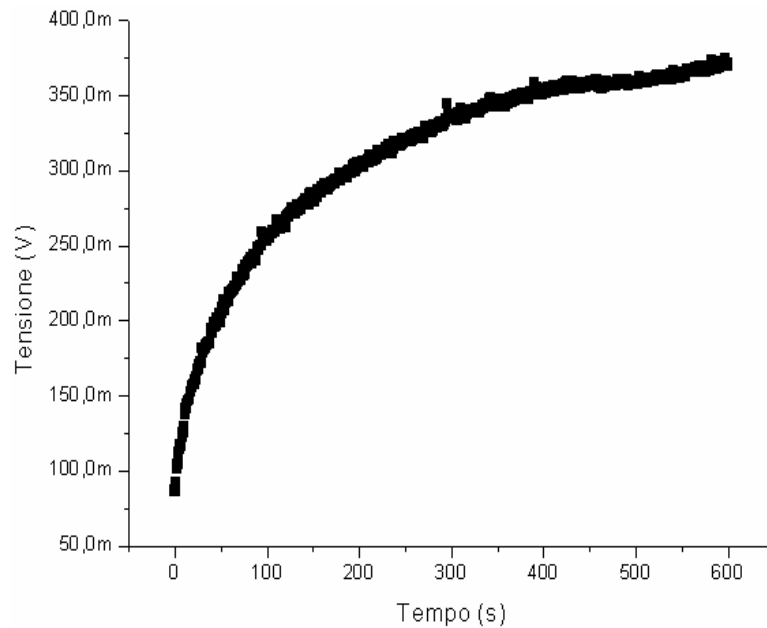


non è necessaria alla generazione delle lacune poiché trattandosi di un substrato fortemente drogato vengono generate per breakdown. Infatti, anche in assenza di illuminazione (al buio) è stato possibile rilevare un elevato valore di corrente e tensione. Questo ci ha convinti, nelle prove che sono seguite, a non utilizzare la lampada. Dalla caratteristica  $I$ - $V$  del sistema Si-HF riportata in figura 5.30, nel caso di assenza di illuminazione, un picco nella corrente ( $I_{PS} = 36mA$ ) che separa la zona di formazione dei pori da quella di electropolishing è chiaramente visibile per una tensione di 0,6V ( $V_{PS}$ ). Nota questa caratteristica, è possibile procedere alla crescita di strati macroporosi sostituendo il campione di silicio  $n^+$  con un campione su cui è stato riportato il pattern descritto in precedenza e impostando opportunamente una corrente costante di anodizzazione  $I < I_{PS}$ . Si lancia quindi il programma *2410\_dc\_iv* che permette di impostare opportunamente i parametri di attacco sul PC (tabella 5.7). Durante l'attacco l'andamento della tensione  $V$  in funzione del tempo oltre ad essere disponibile istante

Time (s)	Nsamples	Tc (s)	Compliance (A-V)	Current (mA)
t	600	1	100	I

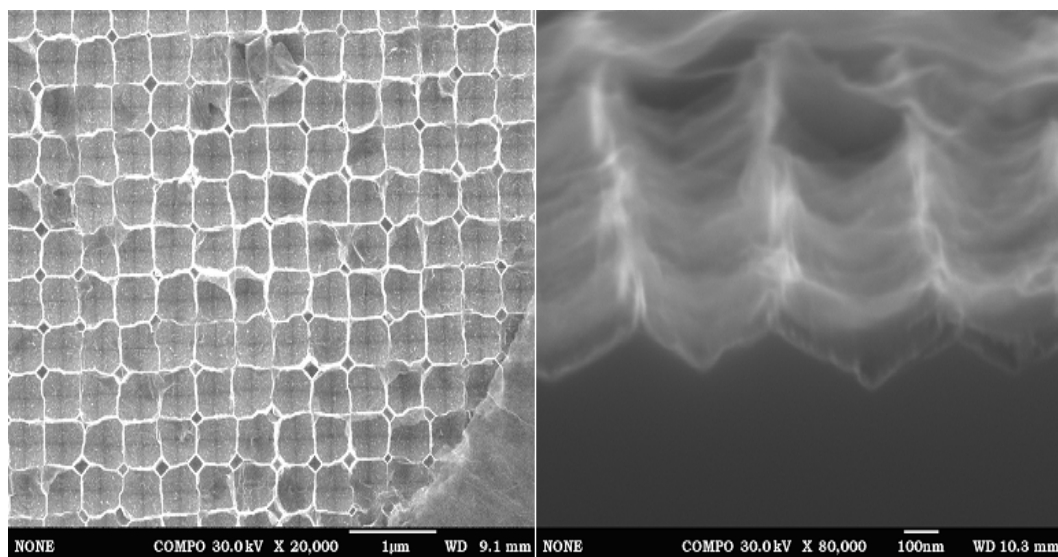
**Tabella 5.7** – Parametri di attacco.

per istante sul display del Source-Meter, è tracciato anche sul monitor del PC, grazie alla riproduzione virtuale del sistema di misura. L'andamento che è stato ottenuto, supponendo di aver fissato una corrente  $I = 33mA$  e un tempo di attacco  $t = 600s$ , è riportato in figura 5.31. Una volta terminato tale processo, è stata svuota la cella dalla soluzione di attacco ed è stata riempita di acqua deionizzata, mettendo in funzione lo stirrer per ulteriori 5 minuti circa. Dopodichè, senza far asciugare il campione, sono state rimosse le speci ionizzanti tramite l'uso di una miscela di  $HF$  (48%) e  $C_2H_5OH$  nelle proporzioni 1:4 in volume. Il campione è stato quindi immerso in isopropanolo e lasciato asciugare sotto cappa a temperatura ambiente, ed in fine è stato tagliato per essere osservato al SEM. Attraverso questo microscopio sono state prese le immagini utilizzate per caratterizzare i pori formatisi. Inizialmente è stato assunto un tempo di attacco di 1200s e una corrente di anodizzazione di 33mA. Dalla vista in pianta (figura 5.32 a sinistra) si vede che il pattern ottenuto è abbastanza regolare anche se si nota la

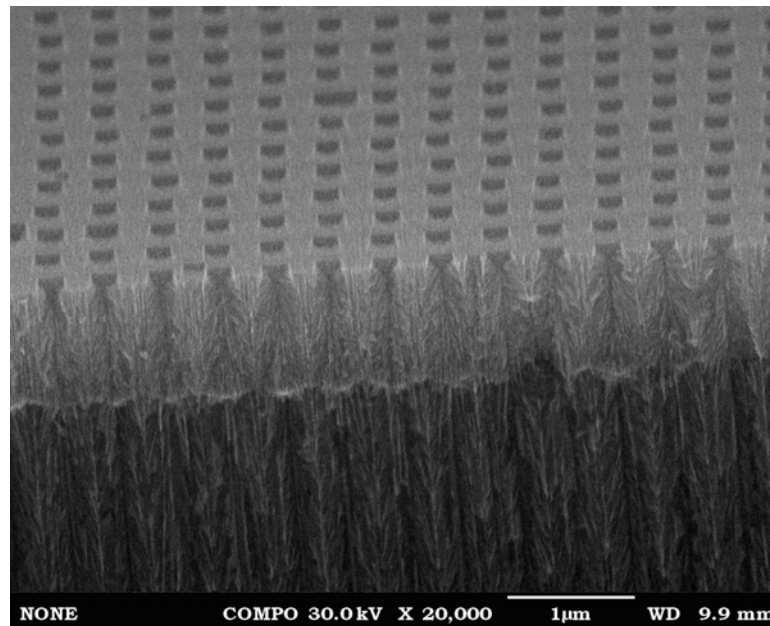


**Figura 5.31** – Caratteristica V-t ottenuta impostando una corrente di 33mA.

comparsa di pori nei punti di intersezione delle celle del pattern. Inoltre, osservando l'immagine in sezione (figura 5.32 a destra), si è osservato che il tempo di attacco è stato troppo elevato. Questo ha causato la rottura dei muri laterali e perciò l'unica cosa che è rimasta, sono pori della profondità di poche centinaia di nanometri. Per risolvere questo problema si è deciso di modificare i parametri di attacco riducendo sia la corrente che il tempo. E' stata assunta allora, una corrente di 25mA e un tempo di attacco di 600s. In questo caso il tempo di attacco è corretto, questo ha permesso la nascita di pori della dimensione imposta dal pattern, ma affetti da branching (figura 5.33). Questo fenomeno

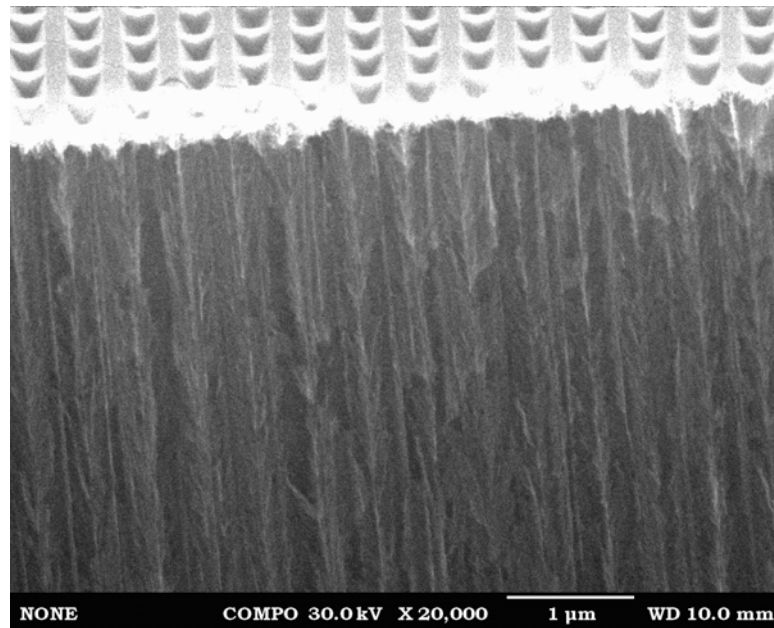


**Figura 5.32** – Vista in pianta (a sinistra) e in sezione (a destra) del campione ottenuto impostando una corrente  $I=33\text{mA}$  e un tempo  $t=1200\text{s}$ .



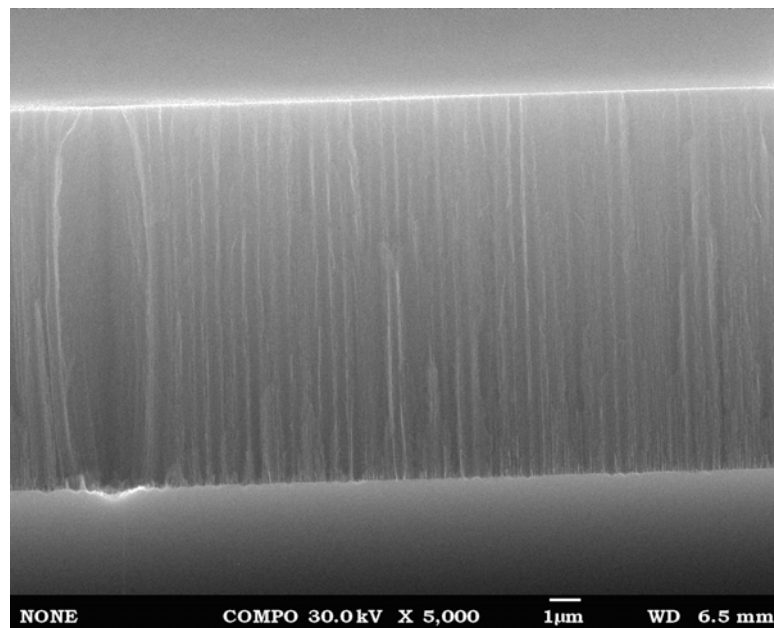
**Figura 5.33** - Vista in sezione del campione ottenuto impostando una corrente  $I=25\text{mA}$  e un tempo  $t=600\text{s}$

si presenta quando il numero delle lacune è maggiore di quelle che possono essere consumate sulla punta dei pori. In questo caso sono in grado di penetrare nei muri, dando luogo alla reazione di dissoluzione e quindi la nascita di pori secondari con struttura ad abete. Per ridurre il branching si è deciso di utilizzare un valore della corrente maggiore. Infatti, aumentando il valore della corrente aumenta sia il numero delle lacune che la superficie del poro, mentre si riduce il passo tra un poro e l'altro. Quindi il fenomeno del branching viene ridotto. Deve essere fatta comunque molta attenzione al valore assegnato alla corrente, perché un valore troppo elevato potrebbe causare, come in precedenza, la rottura dei muri laterali dei pori. Questo problema potrebbe essere risolto utilizzando campioni di silicio meno drogati. Nei successivi campioni si sono assunti dei valori di corrente maggiore ma si è lasciato inalterato il valore del tempo di attacco ( $t = 600\text{s}$ ). Considerando una corrente di  $28\text{mA}$  i pori che si sono ottenuti sono sempre affetti da branching, ma in modo minore rispetto al caso precedente (figura 5.34). Allora si è deciso di aumentare ulteriormente il valore della corrente di attacco, passando da  $28\text{mA}$  a  $33\text{mA}$ . In questo caso, mostrato in figura 5.35, si sono ottenuti pori privi di branching. Lo spessore dello strato macroporoso che può essere misurato da questa immagine risulta pari a circa  $12,5\mu\text{m}$ . In figura 5.36 è stata riportata l'immagine dell'ingrandimento dello strato macroporoso. Questa permette di valutare con precisione il diametro dei pori che si sono formati, che risulta essere pari a circa  $250\text{nm}$ . In figura 5.37 è stato riportato, in fine, la vista in pianta del pattern

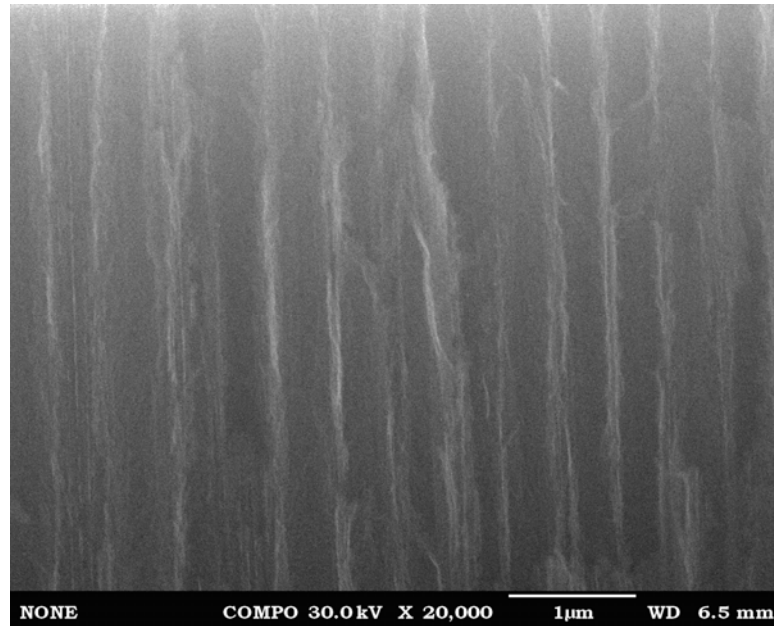


**Figura 5.34** - Vista in sezione del campione ottenuto impostando una corrente  $I=28\text{mA}$  e un tempo  $t=600\text{s}$

ottenuto. I pori che sono circa quadrati, presentano un lato di circa  $250\text{nm}$  e sono posti ad una distanza l'uno dall'altro di circa  $400\text{nm}$ . Per verificare che i risultati ottenuti fossero ripetibili sono stati effettuati altri attacchi considerando i soliti parametri. In alcuni casi si è notata nuovamente la comparsa del branching (figura 5.38). Inizialmente si è pensato che questo potesse dipendere dall'invecchiamento della soluzione di attacco. Per questo motivo è stata rifatta la soluzione effettuando nuovamente la

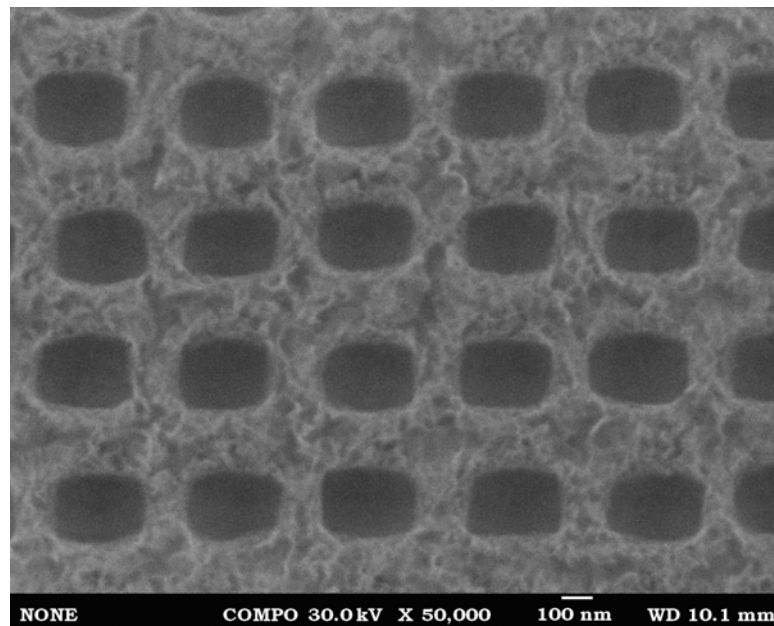


**Figura 5.35** - Vista in sezione del campione ottenuto impostando una corrente  $I=33\text{mA}$  e un tempo  $t=600\text{s}$

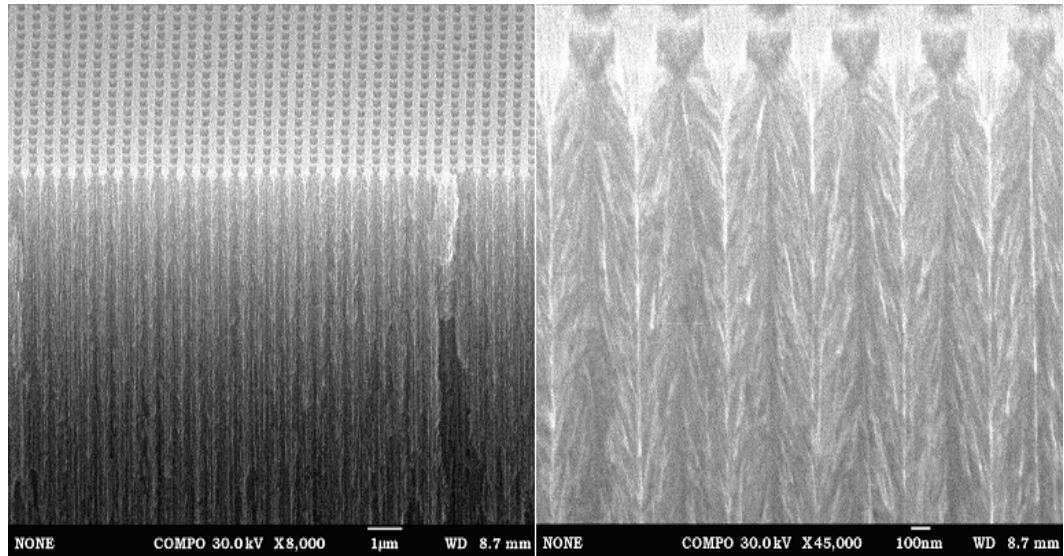


**Figura 5.36** – Ingrandimento dello strato macroporoso del campione ottenuto impostando una corrente  $I=33\text{mA}$  e un tempo  $t=600\text{s}$ .

caratterizzazione del substrato di silicio ed è stata messa a confronto con la vecchia soluzione. I risultati ottenuti sono stati analoghi, quindi il motivo della comparsa del branching non è stato attribuito all'invecchiamento della soluzione di attacco, ma ad altri fenomeni come per esempio la variazione della temperatura a cui è stato fatto l'attacco.

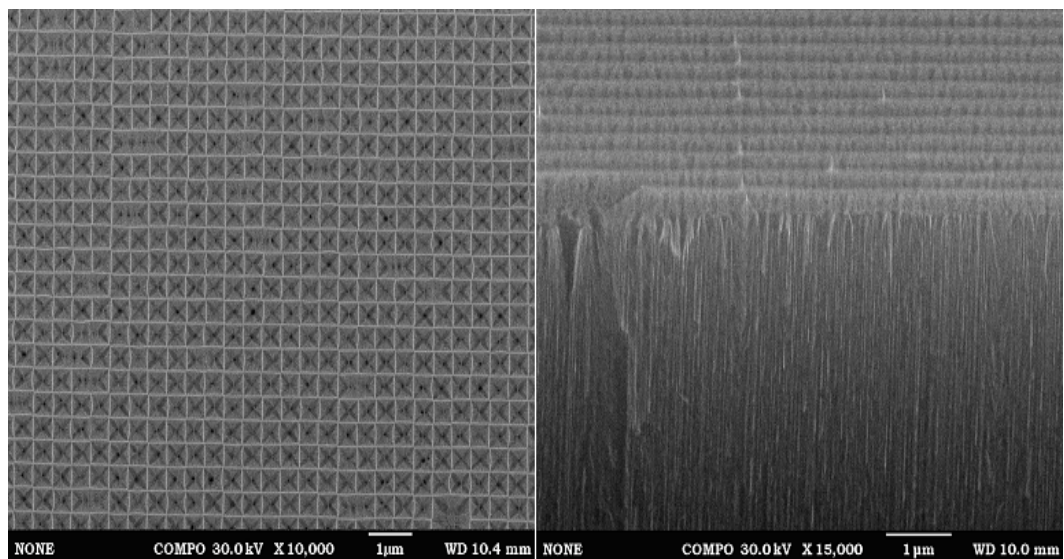


**Figura 5.37** – Vista in pianta del pattern ottenuto.



**Figura 5.38** - Vista in sezione del campione ottenuto impostando una corrente  $I=33\text{mA}$  e un tempo  $t=600\text{s}$ . A sinistra è mostrata l'interfaccia tra la superficie del campione e lo strato macroporoso, mentre a destra è riportato un ingrandimento dello strato macroporoso.

In altri casi la struttura di silicio macroporoso non si è formata, come in figura 5.39 dove l'attacco invece di svilupparsi verticalmente lo ha fatto lungo le diagonali. Questo ha



**Figura 5.39** - Vista in pianta (a sinistra) e in sezione (a destra) del campione ottenuto impostando una corrente  $I=33\text{mA}$  e un tempo  $t=600\text{s}$ .

portato semplicemente alla formazione di silicio poroso di tipo random (figura 5.39 a destra). Alla luce dei fatti illustrati si conclude che questo processo è difficilmente

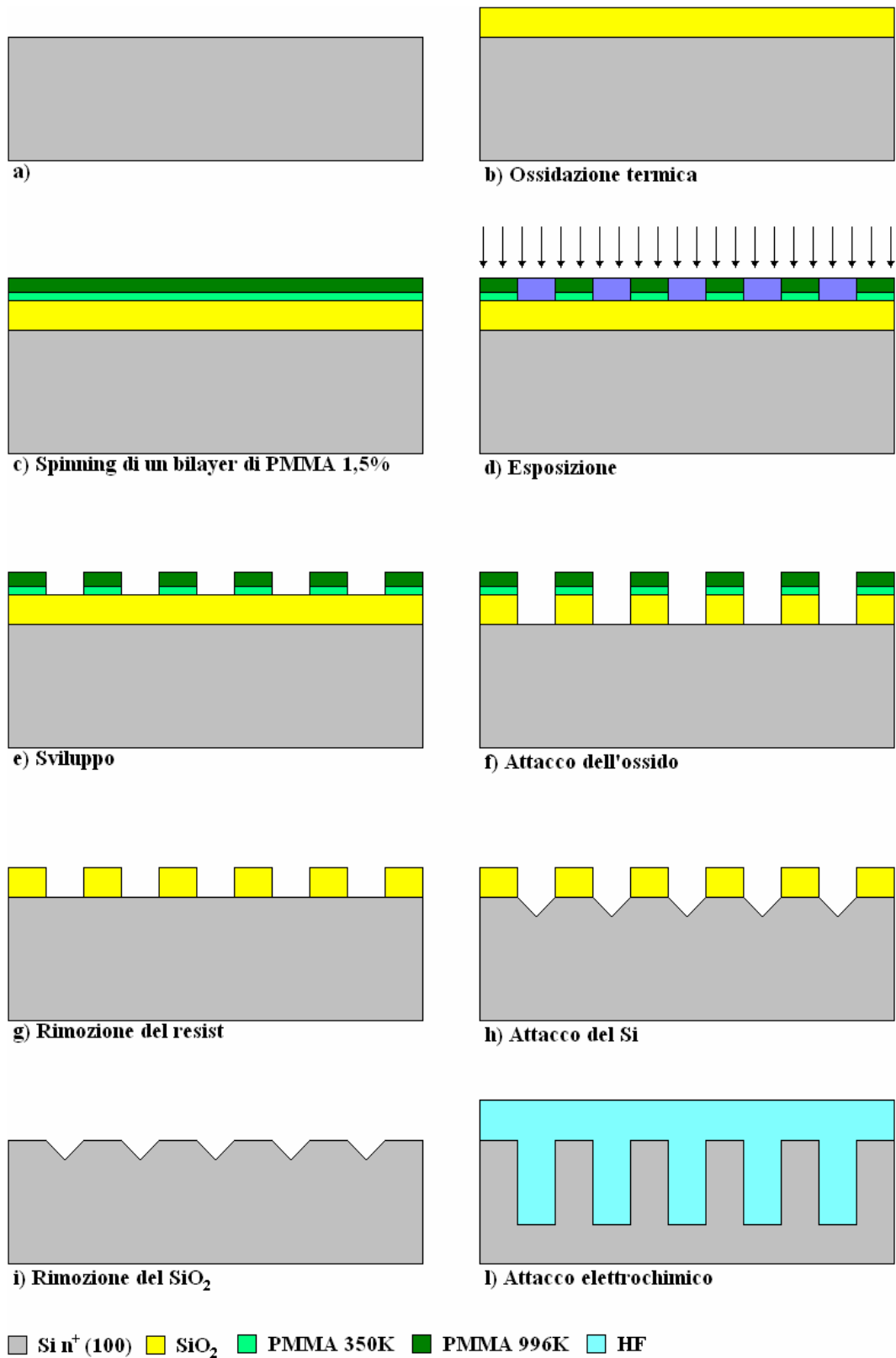
controllabile, che la scelta dei parametri di attacco è critica per la formazione del silicio macroporoso e che al momento il processo, utilizzando il substrato considerato, viene riprodotto con difficoltà.

### **5.11 Processo di fabbricazione**

Il processing di fabbricazione dei cristalli fotonici bidimensionali si basa sui passi descritti in precedenza, posti opportunamente in sequenza ed eventualmente ripetuti più volte. E' possibile a questo punto definire una sequenza standard, i cui parametri vanno però puntualizzati caso per caso, che permetta di definire questo particolare tipo di cristalli. Il processo di fabbricazione è schematicamente riportato in figura 5.40 e consiste nella seguente sequenza di passi:

- *Ossidazione termica*: lo strato di ossido di silicio cresciuto (80nm) viene utilizzato come maschera per definire su silicio il pattern da realizzare (figura 5. 40b).
- *Spinning*: si depone un bilayer di PMMA (processo *VHRP*) con lo scopo di definire la maschera per il pattern da realizzare (figura 5. 40c).
- *Esposizione*: viene “scritto” il pattern sul resist (figura 5. 40d).
- *Sviluppo*: provvede a rimuovere il resist laddove è stato raggiunto dal fascio elettronico, dato che il PMMA è un resist positivo (figura 5. 40e).
- *Attacco in BHF*: le geometrie definite in precedenza sul resist vengono trasferite sull'ossido di silicio mediante opportuno attacco chimico in BHF (figura 5.40f).
- *Rimozione del resist*: viene eliminato il bilayer di PMMA tramite un bagno in acetone della durata di 5 minuti circa (figura 5. 40g).
- *Attacco in KOH*: si sottopone il campione ad un attacco in KOH in modo che il pattern definito nell'ossido venga trasferito nel silicio. In questo modo vengono creati i siti preferenziali in cui cresceranno i macropori durante l'attacco elettrochimico (figura 5. 40h).
- *Attacco in BHF*: viene rimosso lo strato di ossido (figura 5.40i).
- *Attacco elettrochimico*: il campione di silicio viene sottoposto all'attacco elettrochimico per la fabbricazione del pattern su silicio, utilizzando la cella elettrochimica descritta in precedenza. In questo modo si ha la formazione del silicio macroporoso che sta alla base dei cristalli fotonici 2D (figura 5. 40l).

L'ultimo passo di processo è l'asciugatura del campione effettuata sotto cappa a temperatura ambiente.



**Figura 5.40** – Processo di fabbricazione di cristalli fotonici 2D mediante la formazione di silicio macroporoso.



## **Bibliografia**

- [1] A. Diligenti, A. Nannini, “Materiali, Tecnologie e Dispositivi per la Microelettronica”, Processi tecnologici, Vol. I, Università di Pisa, Ed. SEU.
- [2] F.Biagini ,”Sviluppo di processi ad alta risoluzione per litografia a fascio elettronico”, Tesi di laurea A.A. 2003/2004, Università di Pisa.
- [3] M. Bachman, L. Wu, ”Gold etch using potassium iodide solution”, Engineering the Microworld at the University of California, Irvine, Spring 2002.

## Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di definire i passi di processo necessari alla fabbricazione di cristalli fotonici bidimensionali. Una volta definito e riportato il pattern sul campione attraverso il processo litografico, ci siamo accorti che l'esposizione sui bordi non era corretta a causa dell'effetto di prossimità. Per questo motivo è stato studiato tale fenomeno ed è stata trovata e messa a punto una tecnica di correzione capace di risolvere il problema. Questa tecnica si avvale di alcune strutture di correzione che presentano un valore della dose differente rispetto a quella del pattern. Questo valore è stato trovato servendosi di un programma in Matlab. Oltre all'effetto di prossimità, la polarizzazione dell'ossido di silicio può causare dei problemi. Per correggere tale effetto si è provato ad evaporare sopra lo strato di ossido dapprima un film di oro e successivamente un film di alluminio, senza però riuscire ad ottenere dei risultati soddisfacenti. Questo fenomeno è da considerarsi comunque come un effetto secondario rispetto all'effetto di prossimità, quindi pur non essendo riusciti a trovare una correzione efficace, questo non ha presentato in realtà un vero e proprio problema. Si è passati successivamente agli attacchi chimici in BHF e KOH, quindi sono stati trovati i relativi tempi di attacco. In fine è stato fatto l'attacco elettrochimico. Questo attacco permette di realizzare strutture ordinate a pareti perfettamente verticali e con elevato rapporto superficie-volume su substrati <100>, cioè quelli più comuni e meno costosi nell'industria microelettronica. Queste strutture ordinate di macropori e di colonne di silicio formano i reticoli periodici bidimensionali utilizzati per la formazione dei cristalli fotonici. Con lo scopo di realizzare nel silicio fori con elevata profondità (pori) sono stati messi a punto i parametri necessari a compiere l'attacco. Questo passo si è rivelato critico e difficilmente controllabile in quanto la minima variazione delle grandezze in gioco, come per esempio la temperatura in cui viene fatto l'attacco, ha causato la formazione di un cattivo strato silicio macroporoso perché affetto per esempio da branching. Inoltre il processo di attacco, al momento, è difficilmente ripetibile.

## Appendice

Questo programma simula la correzione della dose sul bordo di un pattern rettangolare mediante l'utilizzo di quattro punti, posizionati in prossimità dei vertici della struttura, che presentano una dose maggiore rispetto a quella del pattern.

```
clear all;
```

```
close all;
```

```
for i = 1 : 1300
```

```
    x(i) = i;
```

```
    y(i) = i;
```

```
end
```

Definizione del pattern rettangolare:

Si tratta di una struttura costituita da una matrice (9X9) di punti posizionati in:

x: 10 - 114 - 218-322-426-530-634-738-842-946-1050 - 1154 - 1258

y: 10 - 115 - 220-325-430-535-640-745-850-955-1060 - 1165 - 1270

```
j = 2;
```

```
a=j*(exp(-(((x-218).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-322).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-426).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-530).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-634).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-738).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-842).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-946).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-1050).^2)/(2*10.^2))));
```

```
b=j*(exp(-(((y-220).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-325).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-430).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-535).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-640).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-745).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-850).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-955).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-1060).^2)/(2*10.^2))));
```

```
c=j*(exp(-(((x-218).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-322).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-426).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-530).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-634).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-738).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-842).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-946).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-1050).^2)/(2*90.^2))));
```

```
d=j*(exp(-(((y-220).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-325).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-430).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-535).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-640).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-745).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-850).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-955).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-1060).^2)/(2*90.^2))));
```

```
(2*90.^2)))+exp(-(((y-535).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-640).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-
745).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-850).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-955).^2)/(2*90.^2)))
+exp(-(((y-1060).^2)/(2*90.^2))));
e = j * (exp(-(((x-218).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((x-322).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((x-
26).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((x-530).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((x-634).^2)/(2*250.^2)))
+exp(-(((x-38).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((x-842).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((x-
946).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((x-1050).^2)/(2*250.^2))));
f=j*(exp(-(((y-220).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((y-325).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((y-30).^2)
/(2*250.^2)))+exp(-(((y-535).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((y-640).^2)/(2*250.^2)))
+exp(-(((y-45).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((y-850).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((y-
955).^2)/(2*250.^2)))+exp(-(((y-1060).^2)/(2*250.^2))));

g = a + c + e;
h = b + d + f;
z=(g'*h);
```

#### Definizione dei quattro punti di correzione:

“k” è la variabile che indica quante volte la dose dei punti di correzione è maggiore rispetto a quella del pattern.

k = 12;

#### Punto in basso a sinistra (x=10, y=10)

```
a1=k*j*(exp(-(((x-10).^2)/(2*10.^2)))+ exp(-(((x-10).^2)/(2*90.^2))) + exp(-(((x-0).^2)/
(2*250.^2))));
b1=k*j*(exp(-(((y-10).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-10).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-10).^2)/
(2*250.^2))));
z1 = (a1'*b1);
```

#### Punto in basso a destra (x=1258, y=10)

```
a2=k*j*(exp(-(((x-1258).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-1258).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-
1258).^2)/(2*250.^2))));
```

```
b2=k*j*(exp(-(((y-10).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-10).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-10).^2)/(2*250.^2))));
z2 = (a2'*b2);
```

Punto in alto a sinistra (x=10, y=1270)

```
a3=k*j*(exp(-(((x-10).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-10).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-10).^2)/(2*250.^2))));
b3=k*j*(exp(-(((y-1270).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-1270).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-1270).^2)/(2*250.^2))));
z3 = (a3'*b3);
```

Punto in alto a destra (x=1258, y=1270)

```
a4=k*j*(exp(-(((x-1258).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((x-1258).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((x-1258).^2)/(2*250.^2))));
b4=k*j*(exp(-(((y-1270).^2)/(2*10.^2)))+exp(-(((y-1270).^2)/(2*90.^2)))+exp(-(((y-1270).^2)/(2*250.^2))));
z4 = (a4'*b4);
```

```
z5 = z + z1 + z2 + z3 + z4;
```

```
figure(1);
surf(x,y,z5);
```